



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

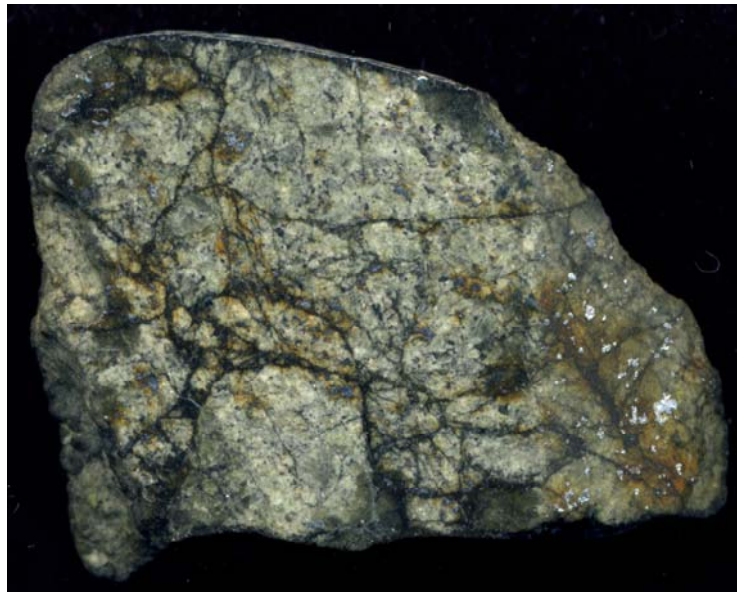


CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Tesis doctoral

**ESTUDIO DE METEORITOS SINGULARES POR TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS Y DE LUMINISCENCIA NO DESTRUCTIVAS**

Laura Tormo Cifuentes



Madrid, 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA Y GEOQUÍMICA

ESTUDIO DE METEORITOS SINGULARES POR TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS Y DE LUMINISCENCIA NO DESTRUCTIVAS

TESIS QUE PRESENTA

LAURA TORMO CIFUENTES

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRIGIDA POR

JAVIER GARCÍA GUINEA

RAQUEL VIGIL DE LA VILLA MENCÍA

MADRID, 2013

“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas”.

Marie Curie

A mi familia, en su totalidad

AGRADECIMIENTOS

La realización de una tesis doctoral es tarea larga y exhaustiva. Es necesaria la perseverancia, pero, sobre todo, estar rodeada de gente con curiosidad por la Ciencia y de los elementos científicos necesarios para poder llevar a cabo el trabajo. En mi caso, he tenido la gran suerte de compartir mi trabajo, mi tiempo y mi dedicación con mis compañeros de Laboratorio de Técnicas No Destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC (en adelante MNCN), Marta Furió, Alberto Jorge y Cristina Paradela que también tienen esa curiosidad por la Ciencia, absolutamente necesaria para poder hacer funcionar la complicada maquinaria científica-técnica-económica-psicológica que son estos Laboratorios. También quiero agradecer el importante soporte de los muchos investigadores, y personal de apoyo a la investigación, asiduos del propio Laboratorio, por sus enseñanzas, ánimos, apoyos y financiaciones. De cada uno de ellos siempre se aprenden cosas, que aunque parecen inconexas, exóticas o marginales, al final, siempre llega un momento que acaban siendo útiles. Podría hacer una larga lista de ellos, como Yolanda Fernández Jalvo, Marian Ramos, Carmen Diéguez, Isabel Rey, Raquel López, Ana Camacho, José Luis Nieves, Carlo Polidori, Rafa Araujo, Ángeles Bustillo, Borja Sanchiz, Soledad Cuezva, José Templado, M^a Jesús Gómez, Pablo Peláez, Sergio Sánchez...debería seguir poniendo nombres pero seguro que me estoy dejando alguno importante y tengo que acabar la lista. Hago mención especial a Javier García Guinea, porque es uno más de ellos, quizás de los más asiduos, más multidisciplinar, mas caprichoso, y más “viciado” por la Ciencia, tanto, que lo contagia con facilidad y te lía con gusto en sus andanzas, he conocido pocos investigadores de su talla, lo voy a citar porque es investigador de la casa, es uno de los Directores y pilares de la Tesis y porque me ha animado con esta tarea, empezando por ponerme encima del microscopio los primeros meteoritos que él recogía en Villalbeto (Palencia) en enero del 2005 y, de paso, convencerme de que tengo el trabajo más bonito del mundo. Por supuesto otro agradecimiento especial a Raquel Vigil de la Villa, no solo porque también es Directora de la Tesis, sino porque ha sido mi “madre de Tesis” incluso antes de empezarla, fue profesora mía en la carrera y luego amiga y usuaria de los equipos durante mi beca en la Universidad Autónoma, y posteriormente aquí en el Museo, siempre mostrando su confianza en mí, trasmitiéndome su tesón científico y su minuciosidad académica, ya dejó su huella bien marcada en mi DEA, y por supuesto la

Tesis lleva su toque especial. Es madre coraje, investigadora de gran tesón y amiga. Un ejemplo, sin duda. No me quedo sin mencionar a Rosario García Giménez de la UAM, porque también ha contribuido a “pulir” esta Tesis.

Quiero agradecer a Aurelio Nieto Codina, el Conservador de Geología del MNCN, siempre paciente de seleccionar meteoritos históricos, subiendo y bajando a las reservas del sótano, llamando veinte veces a los de seguridad y exposiciones del MNCN para poder sacar y meter meteoritos de las vitrinas. También hay otros compañeros del MNCN que me han ayudado muchísimo, como Rafael González con sus difracciones de rayos X, sus análisis químicos por fluorescencia de rayos X y sobre todo, su buen humor; a Manuel Castillejo, exquisito preparador de secciones delgadas de meteoritos, cortador de rocas, molturador de rocas y de cualquier otro trabajo artesano que se le pida y a su compañero Jose Manuel Hontoria. Otros compañeros como Celia, Patricia, Manuela, Maribel, Paloma, Blanca, quizás me hayan ayudado menos con los meteoritos, pero siempre han estado ahí para cualquier cosa que hemos necesitado en el laboratorio. Luego, hay otros muchos encantos de personas con los que trato semanalmente, que tienen otras funciones también absolutamente necesarias para el laboratorio, como los de seguridad los de limpieza, mantenimiento, nuestro suministrador semanal de nitrógeno líquido (Raul), los técnicos de los equipos (Rafa de Thermofisher, Víctor de FEI, ...), los de gestión, administración y dirección del MNCN (Marian, Esteban, Alfonso, Chema, Eduardo, Paco Mirasol, etc.)

Como Especialista Técnico de investigación del CSIC he tenido que hacer esta tesis a contra-sistema, sin beca, sin financiación de máster, sin dietas de viajes al extranjero, sin poder participar en proyectos del Plan Nacional, pagándome gastos científicos por lo privado, y por supuesto, compaginando la Tesis con la dirección y trabajo de los laboratorios, con mi realidad familiar de madre de dos hijos y con la elaboración de los artículos científicos.

Por último, también quisiera estar agradecida al propio MNCN porque esta tesis doctoral se presenta como resultado final de la combinación de mi experiencia manejando equipos científicos complejos y con el acceso privilegiado a la colección de meteoritos del MNCN, donde trabajo a diario con estos equipos, en el laboratorio de Técnicas No destructivas: Microscopías y Espectroscopias.

Finalmente, hay agradecimientos que siempre se dan por supuestos, pero que conviene hacer constar por escrito, como el de una madre con “más moral que el alcoyano” que me ha transmitido su tesón y constancia, no hay duda, un padre orgulloso de su hija donde los haya, que con su eterna pregunta “para cuando la Tesis” me animaba a seguir, sin saberlo, como no, a mi fan número uno, mi hermana y a un marido que sabe hacer de madre y de padre cuando hace falta, apoyo incondicional y paciente..., no es fácil compaginar a una mujer trabajadora con faceta de doctoranda y madre de dos niños entre cero y cinco años y embarazada del tercero..., unos primos compañeros de profesión, que me han animado a que al fin una de las químicas de la familia sea Doctora, a mis amigos, por los ratos de evasión que me brindan, a mi familia en su totalidad.

ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN	PÁGINA
1.1 IMPORTANCIA DE LOS METEORITOS	2
1.2 CONDRITAS	6
1.3 COLECCIÓN DE METEORITOS DEL MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES	9
1.4 DESCRIPCIÓN DE LOS METEORITOS ESTUDIADOS	10
1.4-1 METEORITOS ESPAÑOLES	10
1.4-2 METEORITOS MEXICANOS	15
1.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS NO DESTRUCTIVAS	17
1.5-1-MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-EDS	17
1.5-2-CATODOLUMINISCENCIA ACOPLADA A ESEM	24
1.5-3- ESPECTROMETRÍA RAMAN ACOPLADA A MICROSCOPÍA CONFOCAL ÓPTICA	27
2. RESUMEN DE RESULTADOS OBTENIDOS	
2.1 METEORITOS	33
2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS NO DESTRUCTIVAS	35
2.3 ESTUDIO DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES POR RAMAN Y LUMINISCENCIA	38
2.4 RAMAN-FOTOLUMINISCENCIA DE VIDRIOS NATURALES TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES: RELAJACION Y CENTROS DE EMISION	42
2.5 DIFERENCIACION DE FOSFATOS DE CALCIO TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES POR PL, CL Y RAMAN	49
2.6-CL, PL Y RAMAN DE CARBONOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES	57
3. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS	64
4. CONCLUSIONES DE LOS ARTÍCULOS COMPENDIADOS	82
5. BIBLIOGRAFÍA	91
6. PUBLICACIONES	100

1. INTRODUCCIÓN

1.1. IMPORTANCIA DE LOS METEORITOS.

Esta Tesis Doctoral surgió como respuesta a la necesidad de puesta a punto y optimización del laboratorio de Técnicas No Destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), del cual soy responsable técnico, así como de la necesidad de caracterización, por estas técnicas, de parte de la magnífica colección de Meteoritos históricos custodiada en este Museo y de ejemplares proporcionados por usuarios del mismo.

Se denominan meteoritos a los fragmentos de asteroides y planetas que viajan por el espacio, y chocan contra la superficie de la Tierra o de otro cuerpo planetario, de donde son recuperados. La masa de los mismos varía entre unos pocos gramos y decenas de toneladas. Los de mayor tamaño son los responsables de la formación de grandes cráteres de impacto. Se han observado y recogido meteoritos durante miles de años. Su investigación científica se ha llevado a cabo desde hace más de 2 siglos (Chladni, 1794), si bien no se reconoció su origen extraterrestre hasta que J.B. Biot investigara la lluvia de meteoritos de L'Aigle (Francia), (Biot, 1803).

A medida que el meteorito cae puede fragmentarse, depositándose los fragmentos en un área denominada elipse de dispersión de impactos. Un meteorito que se observa al chocar contra el suelo se denomina “caída”, mientras que uno descubierto más tarde, se conoce como “hallazgo”. A fecha de diciembre 1999 se ha visto caer unos 1000 meteoritos (Grady, 2000), aunque esto solo representa una pequeña fracción de los objetos que llegan porque la mayoría se precipitan a los océanos o en áreas despobladas. Al contrario, se han encontrado más de 20.000 meteoritos, muchos de ellos a partir de 1969, cuando se descubrió que éstos se acumulan y conservan en número elevado en las superficies heladas de la Antártida y en desiertos, como los del norte de África.

Entre las toneladas de material extraterrestre que alcanzan la superficie de la Tierra cada día, apenas el 1% es recuperado. Este material comprende fragmentos de asteroides, así como rocas de la Luna y de Marte, y polvo interplanetario y cometario.

El principal propósito de las clasificaciones de meteoritos es ordenarlos en grupos de objetos similares que permitan comprender mejor sus orígenes y sus relaciones. Una

clasificación antigua, pero todavía muy utilizada, es la que los engloba en tres grandes grupos, de acuerdo con su abundancia modal en metal: los férreos o sideritos, los petroférreos o siderolitos y los pétreos, lititos o aerolitos (Fig. 1.1). Según el número de caídas observadas, los lititos parecen ser unas quince veces más abundantes en el Sistema Solar que los sideritos y los siderolitos (Tabla 1.2). No obstante, la proporción real es probablemente incluso mayor, ya que los lititos tienden a ser más friables que los meteoritos con componente metálico, y por lo tanto a desintegrarse más rápidamente en la atmósfera. Sin embargo, los meteoritos pétreos suelen estar poco representados en los catálogos, por ser semejantes a las rocas terrestres, y también susceptibles de meteorizarse (Ridpath, 1999).

Esta clasificación aparece ampliamente citada en la bibliografía (Ridpath, 1999). Sin embargo, no contiene ninguna información sobre su proceso de formación. Por ejemplo, en el término “litito” quedan agrupados los meteoritos asteroidales (condritas y acondritas) junto a los lunares y los marcianos. Por ello se ha propuesto una clasificación alternativa (Bischoff, 2001a,b; Fig. 1.1), que incluye dos divisiones principales: meteoritos “diferenciados” y “no diferenciados”. En ella sí que considera el origen y la evolución de las rocas.

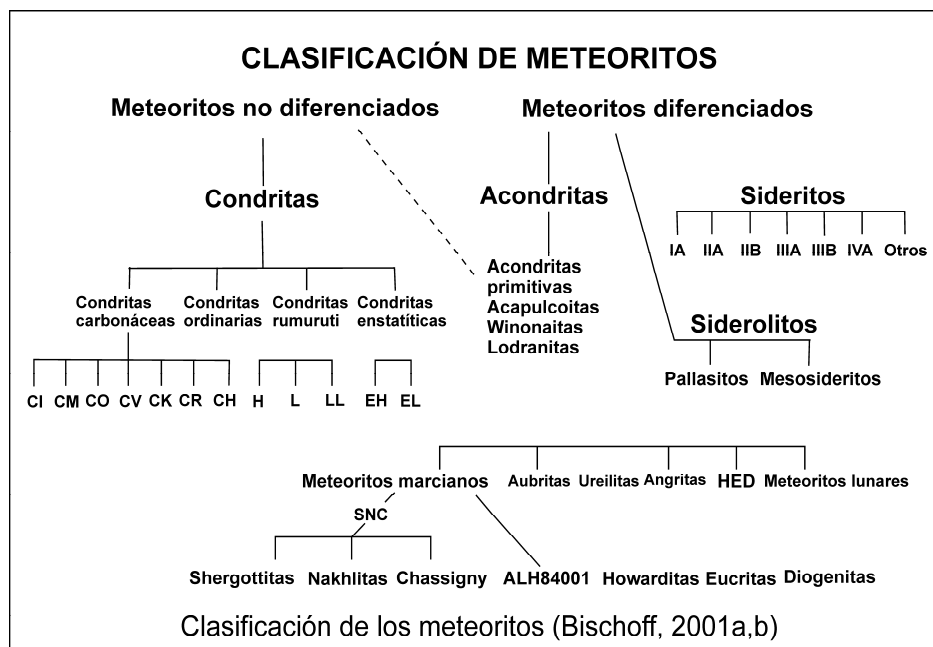


Fig.1.1 Clasificación de meteoritos (Bischoff 2001 a y b).

TIPO	Número de Caídas	Número de Hallazgos	Caídas (%)	Hallazgos (%) (excluyendo desiertos fríos y cálidos)
Lititos: Condritas	20574	904	86	51
Lititos: Acondritas			8	1
Siderolitos	104	12	1	5
Sideritos	817	48	5	43
Desconocidos	7	5		
TOTAL	21502	1005		

Tabla 1.2. Recopilación del número de hallazgos y caídas- Elaboración propia a partir de los datos de Dodd, 1981; McSween, 1999 y Grady,2000.

Todas las condritas pertenecen al grupo de los meteoritos no diferenciados, pues no han experimentado fusión tras su formación, hace unos 4.555 millones de años. Se caracterizan por presentar elementos cuya abundancia es similar a la del Sol, y suelen contener unas esférulas llamadas cóndrulos. En el punto 1.4 se hace referencia a la importancia de las condritas, ya que los meteoritos estudiados en esta Tesis Doctoral son condritas.

Los meteoritos diferenciados incluyen al resto de grupos de meteoritos. Las acondritas son materiales ígneos, formados a partir de las condritas por fusión y diferenciación del asteroide de origen. Se subdividen en acondritas primitivas (acapulcoitas, winonaitas y lodranitas), HED (howarditas, eucritas y diogenitas), aubritas, brachinitas, ureilitas y angritas, meteoritos lunares y meteoritos marcianos (SNC-shergottitas, nakhlitas y chassignitas- y ALH24001). La diferenciación por densidad también está relacionada con el origen de los meteoritos metálicos, los sideritos, y los constituidos por proporciones equivalentes de metal y roca, llamados siderolitos. Los sideritos están formados por un 99% de aleación Fe-Ni-Co, con inclusiones de FeS, fosfuros, carburos,

grafito y silicatos. Los siderolitos, por su parte, contienen metal y silicatos en relación aproximada del 50%, y se dividen en pallasitos y mesosideritos (Bichoff, 2001 a, b).

En resumen, en términos más sencillos, se puede decir que los meteoritos son fragmentos de rocas procedentes de partes internas de otros planetas que nos informan de su composición, por ejemplo, de tipo condrita-gabro, como en el interior de la corteza terrestre o de tipo siderito o masas de hierro-níquel como en el núcleo de la Tierra. En ambos casos, corteza y núcleo terrestres, se conoce la composición por mecanismos geofísicos indirectos, pero no por haber podido tomar muestras del interior de la Tierra por ser absolutamente inaccesibles. Los meteoritos pueden ocupar varios días las primeras planas de los periódicos, como se ha tenido la oportunidad de comprobar recientemente en la mañana del 15 de febrero de 2013, al sur de los Urales, por la caída del bólido de Cheliábinsk (Rusia). Se trató de un evento meteórico espectacular que afectó a más de 700 personas que solicitaron atención médica en el Óblast de Cheliábinsk, de las cuales 159 eran niños. Los funcionarios de salud afirmaron que 112 personas habían sido hospitalizadas, dos de ellas en estado grave. La mayoría de las personas se vieron afectadas por cristales rotos. El meteoroides sobrevoló varias provincias y la propia ciudad de Cheliábinsk en el momento de entrar en la atmósfera, hasta impactar, a 80 km de la localidad mencionada, en el lago Chebarkul. El meteorito liberó una energía de 500 kilotones, 30 veces superior a la bomba atómica de Hiroshima, explosionando a 20.000 metros de altura. El meteoroides seguía una órbita de acercamiento hacia el Sol, a una distancia similar a la que tiene Venus del Sol y alejándose hasta el cinturón de asteroides (ver Meteoritical Bulletin, nº102 e informe de la NASA: http://www.nasa.gov/mission_pages/asteroids/news/asteroid20130215.html). Los ejemplares de meteoritos de museos como en el caso del MNCN, son especímenes históricos recibidos durante los últimos 300 años constituyendo de facto un Patrimonio Nacional valioso que hay que preservar con especial atención y cuidado. Entre las funciones más importantes de los museos nacionales están las de custodiar los meteoritos, exponerlos al público en condiciones de seguridad y en el caso del laboratorio de Técnicas No Destructivas, estudiarlos aplicando estas técnicas que, como su nombre indica, permite preservar su integridad física y su peso evitando riesgos de transporte innecesarios hacia otros centros de investigación o exposición.

1.2. CONDRITAS.

Las condritas son meteoritos rocosos que no han sufrido procesos de fusión o de diferenciación en los asteroides de los que proceden representando el 85% de los meteoritos que caen a la Tierra (Grossman *et al.*, 2000). Todas las condritas pertenecen al grupo de los meteoritos no diferenciados, pues no han experimentado fusión tras su formación. Se caracterizan por contener elementos en proporciones similares a las del Sol y suelen contener unas esferas llamadas cóndrulos.

Estas estructuras encierran importantes claves para comprender el origen y la edad del Sistema Solar, así como la síntesis de compuestos orgánicos, el origen de la vida o la presencia de agua en la Tierra. Una de las características más importantes de los meteoritos es la presencia de cóndrulos o esferas sub-milimétricas formadas por distintos minerales. Las condritas están compuestas mayoritariamente por silicatos, carbonatos, fosfatos, óxidos y elementos nativos o aleaciones de hierro y níquel, es decir, por minerales muy variados pero que mantienen proporciones y composiciones relativamente constantes por lo que son excelentes muestras de referencia para la calibración de equipos. De hecho, las condritas siempre han sido los mejores patrones para analizar composiciones químicas de rocas en Petrología; por este motivo, su estudio en los laboratorios del MNCN constituye cimientos analíticos para la interpretación de futuros análisis de rocas y minerales.

Los meteoritos asteroidales representan a los primeros grandes cuerpos del Sistema Solar. De ahí que su estudio permita aportar información sobre los procesos de génesis del mismo. De entre todos los tipos de meteoritos, las condritas son los más antiguos, con edades de unos 4.555 M.A. A las condritas se las ha comparado con rocas sedimentarias formadas a partir de materiales nebulares primitivos preexistentes, con distintos orígenes, reunidos por acreción de cóndrulos, inclusiones refractarias y máficas, agregados ameboidales de olivino, granos interestelares y partículas opacas de grano grueso, englobados todos ellos en una matriz de grano fino. Estos componentes aparecen en distintas proporciones en cada tipo de condrita reflejando, probablemente, sus diferentes ambientes de formación, y la heterogeneidad de la nebulosa solar primitiva (King, 1976; Brearley y Jones, 1998; McSween, 1999). Químicamente, su composición se asemeja a la del Sol, salvo en los elementos volátiles, en los que están

empobrecidas, por ello, constituyen evidencias de los procesos pre-acrecionales que acontecieron en la nebulosa solar (e incluso anteriores), así como de los procesos que ocurrieron en los asteroides (Grossman *et al.*, 2000). De todos los elementos que aparecen en las condritas destacan, por su antigüedad y abundancia, los cóndrulos y las inclusiones refractarias ricas en Ca y Al, o CAIs (de Calcium Aluminium Inclusions).

Los cóndrulos, de los que reciben su nombre las condritas, son esferas de tamaño generalmente inferior al milímetro, que existían de forma independiente antes de su incorporación a los meteoritos, según se deduce por su forma esférica (la que adopta una gota de material fluido en condiciones de ingravidez) y su edad, algo más antigua que la de la condrita total. Están formados, principalmente, por silicatos (olivino, piroxeno y plagioclasa), troilita, aleación de Fe-Ni (kamacita y taenita), óxidos (cromita) y vidrio. A partir de experimentos de cristalización de cóndrulos sintéticos, Zanda *et al.* (1994) y Hewins (1997) descubren que los cóndrulos funden a temperaturas entre 1850 y 1500°C, dependiendo la refractariedad de sus composiciones. Las tasas de enfriamiento fueron muy rápidas, no inferiores a 700°C por hora, según concluyó Alexander (1994). Las propiedades de los cóndrulos permiten afirmar que se generaron en la nebulosa a partir de un magma; sus precursores fundieron de forma incompleta, permanecieron calientes durante periodos relativamente cortos y se enfriaron rápidamente. Los cóndrulos de diferentes grupos de condritas se formaron en regiones nebulares distintas y muchos cóndrulos fueron calentados más de una vez (Rubin, 2000).

También las inclusiones ricas en Ca y Al eran anteriores a su incorporación en las condritas. Aunque su forma es variable, la mayoría de los CAI presentan una estructura concéntrica con capas de diferentes minerales, generalmente silicatos y óxidos ricos en Ca y Al (corindón, hibonita, perowskita, anortita, melilita y espinela, entre otros), todos ellos, minerales de elevados puntos de fusión. Algunas inclusiones tienen estructuras internas similares a las de los cóndrulos, por lo que habrían cristalizado a partir de líquidos, pero en otros casos estas estructuras no son tan evidentes. Sus minerales y texturas se han reproducido mediante experimentos de fusión, calentado a temperaturas próximas a 1700°C, y enfriando luego a un ritmo de unas pocas decenas de grados por hora, de forma mucho más lenta que en el caso de los cóndrulos (Brearley y Jones,

1998; McSween, 1999). Los CAI aparecen, principalmente, en las condritas carbonáceas.

Las partículas de polvo interplanetario (IDPs), con un tamaño medio de 10 μm , son un material que complementa a los meteoritos (Shearer *et al.*, 1998). Hay dos grupos de IDPs: (1) los agregados condriticos, y (2) las partículas no condriticas. El material condritico a menudo aparece adosado a la superficie de las IDPs no condriticas, lo que sugiere que ambos grupos tienen un origen común.

Hay tres observaciones que definen el contexto de las IDPs condriticas entre el resto de los materiales del Sistema Solar. En primer lugar, difieren significativamente en forma y textura de los componentes de las condritas carbonáceas (Mackinnon y Rietmeijer, 1987; Rietmeijer, 1992). En segundo lugar, las IDPs condriticas son ricas en carbono, entre 1 y 46% en peso, y una composición total que es en promedio unas 2 ó 3 veces mayor que la de las condritas carbonáceas CI, las más ricas en este elemento (Thomas *et al.*, 1996). Sus propiedades sugieren que se relacionan con los protoplanetas menos alterados del Sistema Solar: los asteroides más externos del cinturón de asteroides, y los cometas del cinturón de Kuiper y la Nube de Oort.

1.3. COLECCIÓN DE METEORITOS DEL MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES.

Las muestras de meteoritos condritas estudiadas en esta Tesis Doctoral proceden, en su mayoría, de la colección de meteoritos históricos del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN). Dicha colección fue organizada por el Marqués del Socorro, durante la segunda mitad del siglo XIX (1866-1882), tomando como base ejemplares antiguos que se encontraban en el Museo, con algunos cambios y compras que hizo posteriormente. En 1886, según datos de Fernández Navarro (1923), la colección constaba de 68 piezas, que representaban 64 ejemplares. Cuando Salvador Calderón se hizo cargo de la sección de Mineralogía (1901-1910), se prestó atención especial a los meteoritos, cuyo número aumentó rápidamente, en gran parte, por la donación de su colección particular. En un catálogo de 1916, figuraban ya 99 piezas de 94 ejemplares. En 1923, el Museo poseía 168 meteoritos, con representantes de 131 caídas y hallazgos, número que ha seguido aumentando hasta nuestros días. En 1986, el listado de la colección de meteoritos contenía 217 muestras de más de 155 meteoritos diferentes (King *et al.*, 1986) y en el año 2002, de 299 muestras de 159 meteoritos (Muñoz-Espadas *et al.*, 2002). Existen algunas publicaciones-catalogo de la colección de meteoritos del MNCN, o sobre otros aspectos más generales o colectivos de la misma, entre ellos se pueden citar los de Casanova *et al.* (1987, 1990); Martín Escorza (1987); Martínez-Frías *et al.* (1989) o Muñoz-Espadas *et al.* (2002). En enero del 2004 entraron en la Colección del Museo los ejemplares del Meteorito de Villalbeto (Palencia) donados por Javier García Guinea y Martín Fernández Hernán y en 2009, se dispuso de un pequeño fragmento del meteorito de Puerto Lápice (Ciudad Real) donado por Josep María Trigo. Con las nuevas adquisiciones recientes conseguidas en la Feria de Tucson (Arizona, USA) la colección del MNCN alcanza en el día de hoy los 340 especímenes.

1.4. DESCRIPCIÓN DE LOS METEORITOS ESTUDIADOS.

1.4.1.1. METEORITOS ESPAÑOLES.

1.4.1.1.1. MADRID.

La caída del bólido Madrid-1896 constituyó uno de los impactos que ha tenido más eco social por haberse producido dentro de un medio urbano en la ciudad de Madrid. “El suceso se produjo a las 9 horas, 29 minutos, 30 segundos del lunes día 10 de febrero de 1896, hallándose el cielo completamente despejado, y encalmado el aire como refiere la Gaceta de Madrid (GM, 1896)”. “La población tuvo conocimiento de lo que sucedió porque entonces se produjo un vivo relámpago de luz blanca azulada (Calderón y Arana, 1896a y b) o quizá rojiza (Bonilla, 1896) que iluminó intensamente a toda la ciudad de Madrid. Este resplandor intenso se vio desde Mallorca y la costa Mediterránea hasta Badajoz y desde Guipúzcoa hasta Jaén y fue muy intenso en las provincias de Madrid, Guadalajara, Cuenca, Toledo, Ciudad Real, Albacete, con apenas intensidad en Segovia, Salamanca, Zamora, León y Valladolid, y no se observó en el N y NO de la península (Merino, 1896 a y b). Un minuto y algunos segundos después (Calderón y Arana, 1896 a y b), un minuto y treinta segundos (GM, 1896) o 65 segundos (Bonilla, 1896) se oyó en toda la ciudad una explosión formidable que hizo retremblar hasta los edificios más sólidos. El estampido fue sordo e intenso, seguido de otros ruidos mucho menos fuertes, semejantes al que produciría una bala de cañón al rodar por el piso de una casa (Arcimis, 1896); también duró largo tiempo, al menos dos minutos, mientras tanto la trepidación de las puertas, vidrieras y tabiques fue extraordinaria. Hacia el SO se pudo ver entonces una nube, originada por el meteorito con una forma semicircular con la convexidad hacia el E” (Bonilla, 1896; Calderón y Arana, 1896a). Un aficionado realizó una fotografía de dicha nube que Calderón, en nombre de Macpherson, presentó a la Sociedad Española de Historia Natural (Macpherson, 1896) y que fue publicada por Arcimis (1896). Según la GM (1896), la nubecilla descrita entonces como de aspecto pavoroso, se encontraba el Este del meridiano del Observatorio, lo cual aunque contradice a Calderón y Arana (op. cit.) en su localización, hace más verosímil la descripción de dicho autor acerca de que la nube tenía sus bordes irisados por efecto de la luz del Sol. En el centro presentaba una condensación de un color rojizo, similar al de las nubes en un atardecer (Arcimis, 1896).

Según el Instituto Central Meteorológico, la explosión habría ocurrido a 24 km de Madrid (Castro, 1896); según Iñiguez (Bonilla, 1896), con datos del arquitecto Pastells de Alcalá de Henares, se habría dado a una altura de 33 km y una distancia horizontal de 20 km; Calderón y Arana (1896a) señaló una distancia entre 25 y 30 km de Madrid. Imposible es dar idea exacta del efecto causado en las personas que transitaban por las calles de Madrid. Mientras muchos, cegados por el resplandor que se produjo al estallar el bólido se metían en los portales y en las tiendas, otros, aterrados por el tronido espantoso y por el retemblar de los edificios, salían de sus habitaciones. Mas detalles sobre el meteorito de Madrid están descritos en Solano y Eulate (1896) y Gredilla y Gauna (1986 a y b; 1897) y el mapa de las caídas realizado por Alcalá y Martín Escorza (1996).

Las composiciones de olivinos y de piroxenos, pobres en calcio, en el meteorito de Madrid lo clasifican dentro del rango de condrita de tipo L. La cantidad de troilita (5,02 Ca % peso) y de Fe-Ni metálico (5,95% peso), apoyan esta clasificación. El material está bien cristalizado, con cóndrulos mal definidos y feldespatos claramente visibles (tamaño superior a 50 micras de diámetro). Esta clasificación del meteorito se encuadra en el tipo petrográfico 6, es decir, el meteorito de Madrid es una condrita ordinaria L6.

1.4.1.1.2. CANGAS DE ONÍS (Oviedo).

“La mañana del 6 de diciembre de 1866 estaba lúcida y soleada en Asturias. Entre las diez y media y las once horas los habitantes de Cangas de Onís y de las aldeas circundantes en un radio de 2 a 4 km oyeron un ruido proveniente del cielo parecido al de una locomotora. Los que pudieron dirigieron su mirada al cielo donde vieron con toda nitidez como una nube blanquecina se venía rápidamente hacia ellos desde el Norte, arrojando chispas, es decir piezas de meteoritos, que cayeron al suelo. Las que impactaron cerca de lugares habitados fueron recogidas rápidamente y algunas de ellas estaban todavía calientes. Manuel González Rubin se encontraba en el interior de su farmacia de Cangas de Onís no escuchó ningún ruido y es que parece que se oyeron más intensamente en varios puntos distantes de Cangas que en la misma villa” (carta de 20 de diciembre de 1866, Luanco (1874)). Al tenerse noticia del suceso en Oviedo, el catedrático de Historia Natural de la Universidad, Leon Salmean, entonces también

Rector, escribió recabando información a sus amigos y vecinos de Cangas de Onis, Antonio Cortes, al citado farmacéutico y a su hermano Jose Gonzalez Rubin. Las cartas con que le respondieron, y que se hallan transcritas en Luanco (1874), son el medio a través del cual se han podido conocer muchos de los detalles de esta caída.

Parece inferirse también que en el trayecto de descenso el meteoro fue de Norte a Sur, dejando caer diversas piezas sobre otros tantos lugares a lo largo de su recorrido. A través del seguimiento del suceso que hizo el farmacéutico citado es posible saber que cayeron diversos trozos en Olicio, Villa, Parda, Hortigosa y Canalejos, todos ellos pertenecientes a la parroquia de San Martín de Margolles. En estos lugares diversos vecinos habían recogido pequeños ejemplares hasta un total de 16, en: Luanco (1874) con pesos entre los 920 a 115 g; uno de ellos era una pieza del tamaño de una naranja que había tronchado una rama gruesa de higuera. Los detalles y el mapa elaborado con todos ellos de la distribución de las caídas pueden verse en Martín Escorza *et al.* (1999).

1.4.1.1.3. VILLALBETO DE LA PEÑA (Palencia).

La caída del Meteorito de Villalbeto de la Peña en enero del 2004 (Palencia) es uno de los episodios geológicos mejor documentados en la historia de trayectorias atmosféricas y orbitales.

“En la tarde del domingo 4 de enero de 2004 a las 16:46:45 horas TUC (Tiempo Universal Coordinado) un impresionante bólido con destellos más intensos que la luna llena fue observado por miles de personas desde la mitad norte peninsular de España y Portugal y sur oeste de Francia” (García Guinea *et al.*, 2006). Del objeto inicial, con una masa preatmosférica aproximada de media tonelada, han sido recuperados unos 30 meteoritos, los primeros en territorio español en más de 57 años (desde 1947 Reliegos, León). El extraordinario brillo del meteoro, favorecía su visibilidad a plena luz del día durante escasos segundos que, afortunadamente, permitió tomar varias fotografías e incluso un fragmento de vídeo doméstico que emitió TV1. Otra fotografía recoge el momento de la fragmentación a baja altura sufrida por el bólido; pocos días después se pudo ratificar sobre el terreno muestreando fragmentos con cortezas de doble fusión en las cercanías de Villalbeto. Sin lugar a dudas, el superbólido del 4 de enero de 2004 ha

sido uno de los fenómenos geológicos más importantes ocurridos en España en los últimos tiempos.

El grupo del MNCN llegó a recoger hasta seis fragmentos, unos rotos sobre pistas forestales, otros intactos sobre hierba y nieve, otros en sembrados de barro semioculto, etc., finalmente con el total de las 32 posiciones geográficas GPS (Fig. 1.3) proporcionadas por los otros equipos de buscadores de Palencia y de León, el delineante del MNCN José Arroyo dibujó la elipse de distribución de impactos.

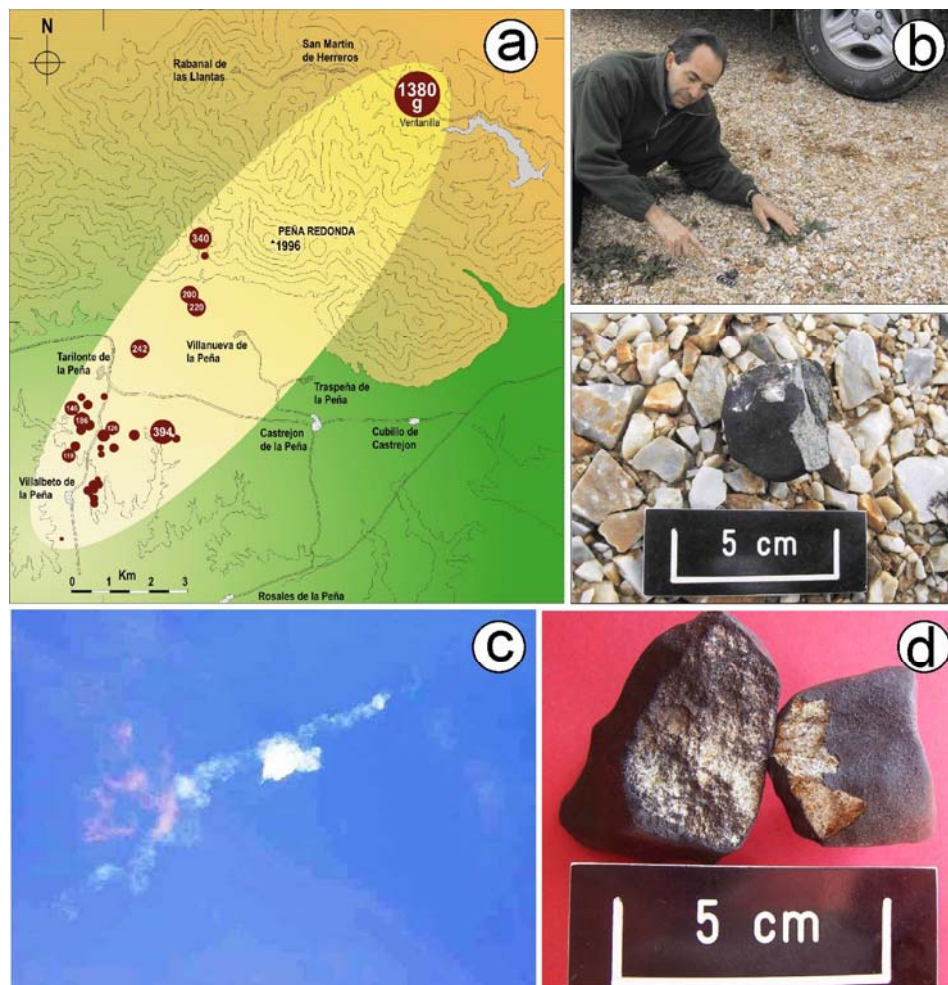


Fig. 1.3 (a)Elipse de distribución de impactos realizada a partir de las posiciones GPS medidas por dos equipos de búsqueda de fragmentos dirigidos por José Vicente Casado (León) y por Javier García Guinea (MNCN, Madrid) más los datos de otros muestreos (franceses y alemanes) aportados por la Red de Investigación de Bóolidos y Meteoritos (doctor Trigo-Rodríguez). (b) Martín Fernández mostrando un fragmento en su posición original comentando sobre su rotura en dos parte y sobre el polvo blanco de mármol impregnando la zona de impacto contra el suelo. (c) Foto de la explosión en vuelo del Meteorito de Villalbeto tomada por un vecino de propio pueblo de Villalbeto. (d) Fragmentos recogidos por el grupo de exploración del MNCN mostrando tres tipos diferentes de superficies naturales.

El equipo internacional de astrofísicos con quien se trabajó coordinadamente determinó por primera vez con 4 métodos diferentes la masa de un objeto (luminosidad, detección sísmica, detección infra sónica y radioisótopos) y coincidió en la cifra de unos 750 kg de peso de la masa origen de entrada en la atmósfera. El objeto, que medía algo menos de un metro de diámetro, llevaba, a su entrada en la atmósfera terrestre, una velocidad de casi 61.000 kilómetros/hora. La enorme presión por el rozamiento con la atmósfera hizo que estallara a unos 28 kilómetros de altura y que los restos se esparcieran en un área elíptica de 20 x 6 km, ocupando unos 100 km² (Llorca *et al.*, 2005).

Los análisis de los fotogramas del vídeo doméstico, facilitado por un observador, han permitido calcular una magnitud absoluta del bólido aproximada de -18 ± 1 (Trigo-Rodríguez *et al.*, 2006). La onda de aire asociada fue registrada por una estación sísmica francesa a 90 km de distancia y por una estación de infrasonidos situada a 750 km al NE de la trayectoria del superbólido. Se pudo calcular la energía de la potente explosión de 0.02 kilotones que se produjo en la atmósfera y el tiempo que transcurrió desde que el objeto salió despedido de su asteroide progenitor (probablemente tras la colisión entre dos asteroides), hace unos 48 millones de años (Llorca *et al.*, 2005). A partir de precisas calibraciones astronómicas, Trigo-Rodríguez *et al.* (2006) han determinado la trayectoria atmosférica del meteoroides. La velocidad inicial del bólido calculada con 86 fotogramas del video doméstico fue de $16,9 \pm 0,2$ km/s y la altura terminal del bólido fue de $22,2 \pm 0,2$ km/s. La órbita heliocéntrica del meteoroides radica en el plano eclíptico ($i = 0,0 \pm 0,2^\circ$) con una distancia de perihelio de $0,860 \pm 0,007$ UA y un semieje mayor de $2,3 \pm 0,2$ UA. Por este motivo el cuerpo progenitor del meteorito de Villalbeto proviene del Arco Principal. El análisis del bólido de Villalbeto ha permitido estudiar la novena órbita conocida de una meteorito en el Sistema Solar (Trigo-Rodríguez *et al.*, 2006). El peso específico del meteorito de Villalbeto es de 3,42 g cm⁻³, situado entre los márgenes $3,40 \pm 0,15$ g cm⁻³ de las condritas de tipo L6 (Wilkinson y Robinson, 2000) y además, presenta numerosas venillas de choque o estrés tectónico.

La caracterización del meteorito de Villalbeto se completó con el estudio de su respuesta termoluminiscente (TL) o emisión de luz procedente de un sólido cuando es

calentado. Para que este proceso tenga lugar es necesario que, previamente, el material haya absorbido energía de radiación. La curva de TL natural del meteorito presenta un máximo de gran intensidad centrado a 320°C debido, principalmente, a la exposición de esta fase polimineral (olivino, plagioclasa, fosfatos, etc.) a radiación cósmica (protones y neutrones) y al decaimiento de los radioisótopos cosmogénicos (^{22}Na , ^{48}V , ^{51}Cr , ^{54}Mn , etc.). Las curvas de TL obtenidas a partir de la corteza de fusión no mostraron señal alguna; esta respuesta se debe a que la muestra, al entrar en contacto con la atmósfera terrestre, alcanzó temperaturas muy altas que hicieron desaparecer dicha señal. Es decir, la TL de la parte más externa del meteorito sufrió una ‘puesta a cero’. Al mismo tiempo esta fina película vítrea actuó como aislante térmico protegiendo las fases minerales de las altas temperaturas y evitando el borrado de la señal luminiscente (Correcher *et al.*, 2007).

Las concentraciones y composiciones isotópicas de He, Ne, and Ar sugieren una edad 48 ± 5 MA por exposición media a los rayos cósmicos. Existen otras condritas con edades cósmicas de 48 MA, pero la mayoría son de unos 40 MA y 28 MA (Llorca *et al.*, 2005). Los contenidos de ^{40}Ar son bajos y corresponden a edades por retenciones de gas K-Ar cercanas a los 700 MA, podrían ser explicados por pérdida de gases durante el calentamiento del asteroide antes de la eclosión. Cuando se produce transferencia del asteroide hacia la Tierra no hay más calentamiento o pérdida de gases como lo demuestra una edad cósmica normal de ^3He . El contenido de ^{36}Ar atrapado es característico de condritas de tipo 6 (Llorca *et al.*, 2005).

1.4.1.2. METEORITOS MEJICANOS.

1.4.2.1. ALLENDE.

El meteorito de Allende (caído, 8 de febrero de 1969) es la condrita carbonosa más grande que se ha encontrado en la Tierra con aproximadamente 3 toneladas recolectadas en Allende, Chihuahua, Méjico. A partir de aquella fecha, muchos investigadores trataron de estudiar su matriz cristalizada directamente a partir del plasma planetario circunsolar virgen con una enigmática fracción insoluble de carbón (C). El meteorito de Allende es denominado también como el meteorito mejor estudiado de la historia porque cayó unos meses antes de la llegada de las primeras muestras de la Luna de la

misión Apolo XI. Eran tiempos de gran excitación entre los científicos planetarios y muchos prospectores de meteoritos pudieron recoger fragmentos del meteorito de Allende. Madrid recibió al astronauta Neil Amstrong en 1971 quien trajo muestras de la Luna y fue recibido en presidencia del CSIC mostrando al público de Madrid de forma especial la roca de la luna y los meteoritos del MNCN, incluyendo un fragmento de Allende de aproximadamente 3 kilos. La roca de la luna fue estudiada por el profesor Jose Maria Fuster y por científicos del Ciemat, como Hermógenes Sanz, que también estaban estudiando y datando el Meteorito de Colomera (Dorrosoro y Moreno Martin 1934). No se ha podido documentar con precisión la entrada exacta del meteorito de Allende en el MNCN, bien fuera por compra o por donación, quizás, porque en aquellos años había poco control de la Sección de Geología del MNCN por parte de Jose Maria Fuster (Petrología) y de Juan Luis Martin Vivaldi (Mineralogía), porque ellos tenían el despacho en la Ciudad Universitaria, y porque eran tiempos de muchos conflictos entre universitarios y policías

1.4.2.2. COSINA.

Se trata de un meteorito pétreo clasificado como condrita ordinaria H5, de características poco comunes como una litología altamente porosa y gran variedad textural en sus componentes. Cayó en 1844 en el poblado de Cosina, cerca de Dolores Hidalgo (Guanajuato).

1.4.2.3. NUEVO MERCURIO.

Es un meteorito pétreo clasificado como condrita H5 de olivino y bronzita. Cayó a la Tierra en diciembre de 1978 cerca de la localidad Nuevo Mercurio (Zacatecas).

1.4.2.4. NUEVO MERCURIO C

Se trata de una brecha genómica H5 con presencia de clastos H6. Se encontró cerca de Nuevo Mercurio (Zacatecas).

1.4.2.5. CUARTA PARTE

Este meteorito está clasificado como una condrita ordinaria L4. Cayó en abril de 1995, en el municipio de Silao (Guanajuato).

1.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS NO DESTRUCTIVAS.

El Museo Nacional de Ciencias Naturales además de llevar a cabo una investigación científica puntera, mantiene exposiciones y programas públicos y gestiona una importante colección de especímenes. El MNCN es un centro pionero en nuestro país en investigación sobre el patrimonio natural y divulgación de su conocimiento.

La mayoría de los equipos que se han usado en esta Tesis Doctoral pertenecen al Laboratorio de Técnicas No Destructivas que es un Servicio Multidisciplinar de Análisis por Técnicas, todas ellas, No destructivas, que presta su asistencia a aquellos departamentos y/o grupos de Investigación del MNCN, así como a otros centros del CSIC, y organismos o entidades públicas o privadas, que así lo soliciten. El Servicio cuenta con dos Microscopios Electrónicos de Barrido con cámara ambiental SEM-ESEM dotados de varias técnicas de análisis químico, EDS, WDS y Catodoluminiscencia, un Microscopio Confocal con espectroscopia RAMAN y un Microscopio Confocal Espectral. Con la nueva adquisición del CT Scan, el laboratorio dispondrá de cinco equipos con técnicas de análisis químico y de imagen que operan de manera no destructiva permitiendo la preservación de la muestra en su estado original sin que sufra ningún proceso de transformación en su preparación para el estudio.

1.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos mediante el estudio de superficies. A partir del chorro de electrones que incide sobre la muestra se generan distintos tipos de señal desde la muestra (electrones secundarios, retrodispersados, rayos X, etc.) que se utilizan para examinar muchas de sus características (topografía, densidad de los distintos componentes).

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información «local» del espécimen estudiado, en contraposición con las técnicas que aportan una información promedio de toda la muestra utilizada que en ocasiones alcanza cantidades de varios gramos para el caso de la difracción de neutrones y por encima de 10^{-7} g para difracción de rayos X de monocristal. Aunque técnicas como la difracción de rayos X permiten obtener información detallada de las distancias interatómicas con una precisión muy por

debajo del Angstrom, no se debe olvidar que se trata de distancias medias representativas de toda la muestra estudiada. Sin embargo, la Microscopía electrónica y técnicas asociadas a ésta como son las espectroscopías de Energía dispersiva de rayos X (EDX) y de longitud de Onda WDS, necesitan cantidades de muestra mucho más pequeñas (del orden de 10^{-16} g) y proporcionan información de áreas mucho menores, por debajo de 10 nm de diámetro en microscopía electrónica de barrido (SEM). En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de bajas energías emitidas por cada punto de la superficie. La Fig. 1.4 muestra los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 30 kV, que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra.

Las lentes en Microscopía Electrónica no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra.

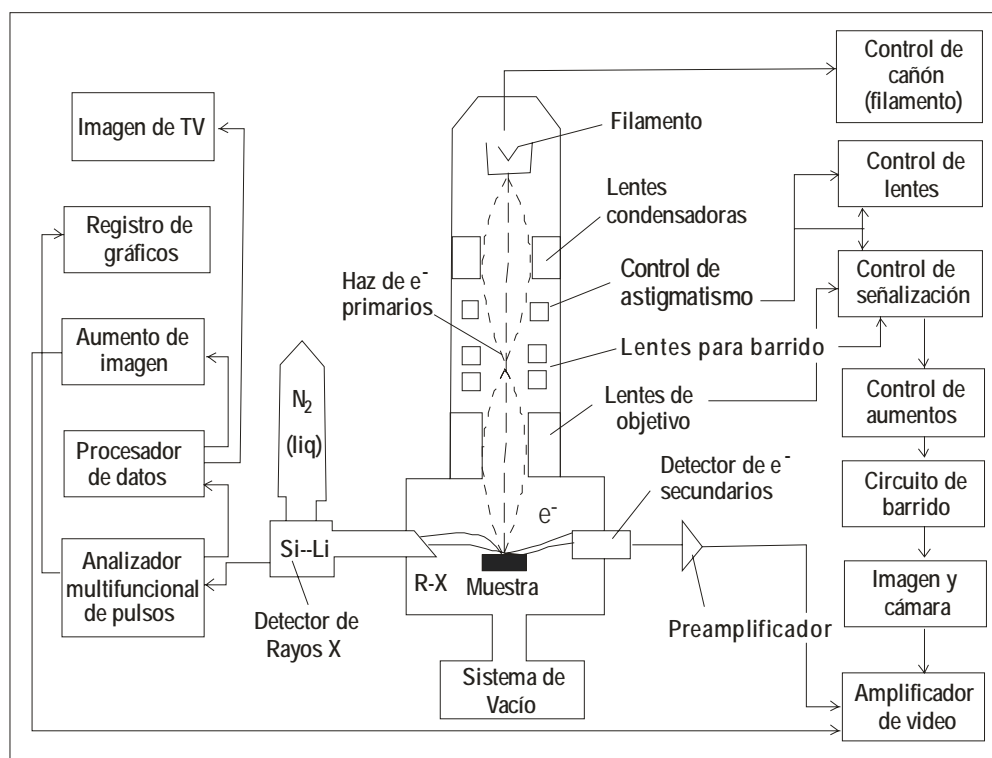


Fig. 1.4 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes pueden enfocar, a la vez, superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones y viene definida por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura.

La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retrodispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, que a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen. No existen lentes proyectoras y en realidad, la lente objetivo no es más que una lente condensadora.

El voltaje de aceleración, generalmente, se encuentra entre 20 y 30 kV, y su resolución entre 50 y 20Å. Aunque hoy en día se llega a 15Å gracias al empleo de fuentes de Electrones de emisión de campo (FEG).

La mayor ampliación es función del sistema de barrido más que de las lentes, es decir, cuanto menor sea el área barrida mayor es la ampliación, y por tanto una superficie en foco puede ser ampliada entre 3x y 150,000x.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en SEM, es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados (Fig. 1.5).

Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 50 eV) vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar del espécimen tan solo los electrones secundarios

generados cerca de la superficie. Debido a esto, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra.

Una fracción de los electrones del haz incidente pueden abandonar el material como electrones retrodispersados (BSE) con su energía reducida por interacciones inelásticas con el espécimen. Por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz incidente. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra pues elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados. Hoy en día se puede hacer uso combinado de ambos tipos de electrones gracias a los grandes avances que se han producido en los detectores de retrodispersados que permiten obtener buenas imágenes con gran número de cuentas.

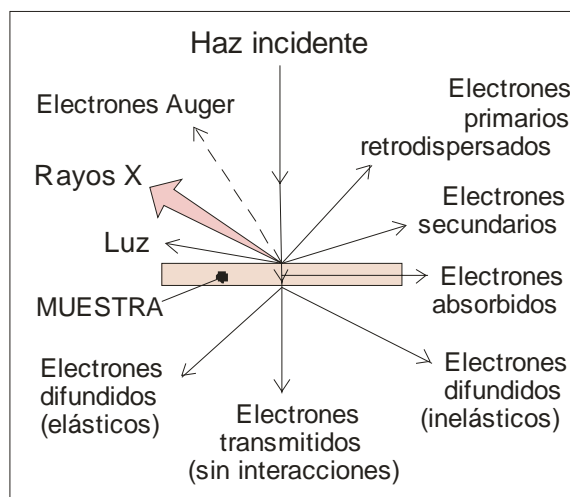


Fig. 1.5 Conjunto de interacciones producidas por el choque del haz de electrones incidente con la muestra observada.

Los microscopios Electrónicos utilizados fueron los del Laboratorio de Técnicas de Análisis no destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales del CSIC. El laboratorio dispone de un Microscopio Electrónico de Barrido FEI INSPECT con detector de electrones secundarios y retrodispersados, además de un sistema de análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS analytical-INCA. Este microscopio dispone de un detector de CATODOLUMINISCENCIA con sistema de refrigeración con N₂ líquido y ampliación espectral hasta el Infrarrojo Modelo GATAN Mono CL3.

Además también dispone de Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 que opera con tres modos de vacío (alto vacío, bajo vacío y modo ambiental) con detectores de electrones secundarios y retrodispersados para todos los modos de vacío y de un sistema de Análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS Analytical-Inca con dos detectores de Rayos X que se pueden usar simultanea y alternativamente, EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva) y WDS (Espectroscopía de Longitud de Onda Dispersiva).

El analizador por dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica de análisis no destructiva donde la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra bajo el bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro. Tanto el QUANTA 200 como el Inspect S están dotados de detectores EDS.

El analizador por dispersión de Longitud de onda de rayos X (WDS), instalado en el QUANTA 200, es una técnica de análisis no destructiva donde se pueden hacer análisis de elementos presentes en la muestra en muy baja concentración (no detectables y más precisos que por EDS) complementando así el análisis por Energía dispersiva.

Dado que la investigación en Ciencias de la Tierra y de la Vida incluye materiales no metálicos, muestras orgánicas, porosas o húmedas, se ha creado una nueva generación de microscopios ambientales funcionando a presión controlada. La ventaja y utilidad de los SEM presentes en el MNCN, para esta Tesis doctoral, donde los materiales estudiados, meteoritos, que poseen un valor único que ha de ser preservado en su estado natural, es precisamente sus cámaras de gran tamaño y que ambos son Microscopios Electrónicos de nueva generación con cámaras Ambientales.

Ambos microscopios pueden trabajar en modo convencional (alto vacío) y en bajo vacío y ambiental, permitiendo introducir muestras de gran tamaño sin preparar, es decir, sin cortar, pulir, ni metalizar, cualidad muy importante al tratarse de muestras únicas de

colección que no pueden variar sus características durante los análisis. Son técnicas, por lo tanto, No destructivas y muy adecuadas para el estudio de meteoritos históricos.

El principio de funcionamiento de los Microscopios Electrónicos Ambientales consiste en tres o más cámaras sucesivas cada una con diferentes condiciones de vacío. La cámara donde se sitúa el filamento de W se encuentra a 10^{-6} torr (alto vacío), la cámara intermedia a 10^{-3} torr y finalmente, la cámara portamuestras a, aproximadamente, 20^{-5} torr. Cada cámara tiene su sistema de bombeo que mantiene los gradientes de vacío e impiden contaminaciones entre ellas, cada una está, además, separada de la siguiente por aperturas muy pequeñas que impiden el intercambio de presiones y mantienen el aislamiento de cada una de estas cámaras.

Los microscopios con los que se ha trabajado en esta Tesis Doctoral, Fei Inspect (Fig.1.6) y Fei Quanta 200 (Fig. 1.7) son unos equipos de última generación, poseen todas las ventajas de los nuevos equipos conservando la de los antiguos. Es decir, este microscopio puede trabajar a tres modos de vacío, alto vacío, bajo vacío y modo ambiental, según el tipo de muestras que vaya a introducir en la cámara, así se pueden introducir las muestras en modo convencional, es decir en alto vacío, pero en este caso debe tratarse de muestras conductoras y sólidas.



Fig.1.6. Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect.

También se pueden introducir las muestras en el modo de bajo vacío, que opera con presiones entre 0 y 5 torr. Esto se consigue gracias a la ionización del gas presente en el interior de la cámara, que en este caso es vapor de agua, que amplifica la señal de los electrones secundarios, además en muestras no conductoras existe una concentración de

carga negativa en la superficie (llamados efectos de carga que impiden una buena resolución), debido a la repulsión de los electrones incidentes, la cual es contrarrestada por los iones positivos resultantes de la ionización del gas, los iones positivos son atraídos por la superficie de la muestra a medida que se acumula la carga allí, permitiendo así una buena resolución de imagen. También se puede analizar, ya que provee condiciones óptimas para Microanálisis con Rayos X, ya que el analizador de Energía Dispersiva tiene una geometría particularmente buena y un sistema software moderno.

Además, en este microscopio se pueden estudiar muestras húmedas y que conserven su humedad, se pueden incluso ver líquidos, basándose en el diagrama Presión-Temperatura del agua, lo que indica que las condiciones de humedad “verdadera” solo existen a presiones de al menos, 600 Pa (5 Torr) a 0° C. Por lo tanto, la muestra puede ser detectada en el rango de 5 torr a 10 Torr, mientras está en equilibrio con el agua. El modo ambiental permite al microscopista variar el ambiente de la muestra a través de un rango de presiones y temperaturas, actúa como una cámara experimental microscópica, un laboratorio dentro de un laboratorio, donde el ambiente en el que se encuentra la muestra es un componente del sistema experimental. Las interacciones entre el ambiente y la muestra constituyen otro nuevo universo de aplicaciones potenciales. Por ejemplo, estudios de hidratación/deshidratación, procesos de corrosión, cristalización,... todo esto se consigue disminuyendo la apertura por donde pasa el haz electrónico, minimizando así el numero de aberraciones y efectos, ya que se eliminan los electrones divergentes que chocarían con las moléculas del gas produciendo aberraciones. Al tener menos haz habrá también más ruido electrónico por lo que se debería usar barridos más lentos. El ambiente gaseoso esparce los electrones primarios pero como este haz está disminuido el efecto de dispersión electrónica, también es menor y aprovechado de la siguiente manera, los electrones chocan con las moléculas del gas, las ionizaciones resultantes crean electrones adicionales, llamados electrones secundarios medioambientales y los iones positivos contrarrestan la acumulación de carga negativa en la superficie por ser muestras no conductoras. Este proceso de aceleración ionización se repite muchas veces produciendo una amplificación en cascada proporcional a la señal del electrón original; estas señales pasan a un amplificador electrónico y se obtiene la imagen.



Fig.1.7. Microscopio Electrónico de Barrido FEI Quanta 200.

Este equipo permite realizar análisis químico a cualquier voltaje y a modo de vacío, gracias a que tiene dos espectrómetros, uno de Energía Dispersiva (EDS) y otro de Longitud de Onda (WDS) que pueden utilizarse separados o de forma combinada permitiendo así el análisis de un amplio espectro de elementos como una microsonda. Se trata de análisis no destructivos, por lo que se pueden obtener imágenes de la muestra y, por tanto, saber qué área de la misma es analizada. Permite el análisis de varias muestras simultáneamente y análisis no vigilado, incluso durante la noche, al contar con dispositivos automatizados que desconectan el microscopio una vez finalizada la tarea.

1.5.2. CATODOLUMINISCENCIA ACOPLADA A SEM AMBIENTAL.

El analizador espectral de Catodoluminiscencia (CL) es una técnica de análisis no destructiva que efectúa un análisis espectral de la luminiscencia que posee la muestra y que emite al ser bombardeada por electrones, proporcionando información analítica y estructural de la muestra. Los detectores de Catodoluminiscencia MonoCL3 de la empresa Gatan instalados en el MNCN en combinación con el SEM Inspect en el que está instalado, tienen una gran capacidad resolutive y muy buena eficiencia cuántica, lo que lleva a obtener espectros de CL incluso en muestras con emisiones muy bajas. Es una técnica complementaria al RAMAN ya que las muestras que poseen luminiscencia y no se pueden ver por espectroscopia Raman se analizan con el detector de

Catodoluminiscencia conociendo sus defectos cristalinos asociados a emisiones espectrales en el rango lumínico visible e infrarrojo.

Las distintas propiedades de la espectroscopia de CL en determinados minerales permiten una rápida identificación de los constituyentes y su distribución espacial dentro de rocas, por ejemplo, asociadas a fisuras, bordes, inclusiones, u otros detalles texturales importantes. Esto es de especial interés en muestras que contienen pequeñas inclusiones y/o minerales con propiedades ópticas o cristalográficas similares como pueden ser los meteoritos. La microscopia de CL ofrece, al menos, una clara diferenciación entre distintas fases incluso en muestras con alto contenido de componentes no cristalinos o material extremadamente heterogéneo.

La CL de fases minerales es, a menudo, altamente variable dependiendo de la composición y de algunas condiciones específicas durante la génesis. El conocimiento de las características luminiscentes topomórficas de minerales puede usarse para reconstruir los procesos de formación mineral, alteración y diagénesis. Por ello, es una técnica no destructiva excelente en meteoritos, para conocer, a través de su luminiscencia, los procesos de formación y alteración posteriores.

La estrecha relación entre las propiedades cristal químicas y las características de CL de minerales es la base de estudios detallados de texturas internas, crecimiento zonal y distribución de elementos traza dentro de fases sólidas.

Los procesos luminiscentes son el resultado de múltiples interacciones dentro de la red cristalina pero la información espectral que puede suministrar la excitación por irradiación de una estructura cristalina no está limitada a la emisión de luz. Por tanto, ha sido conveniente incluir una introducción sobre generalidades de los principios físicos fundamentales de la luminiscencia para comprender mejor los diferentes mecanismos luminiscentes y su influencia en la información espectral.

La CL puede observarse en una amplia variedad de instrumentos analíticos empleando haces de electrones para la excitación. Hay un grupo de detectores de CL que trabajan con elevada resolución espacial, en combinación con microscopios electrónicos de barrido o con microsondas electrónicas.

El fenómeno físico de la luminiscencia puede ser descrito en términos de tres procesos elementales: excitación (absorción), emisión, y transiciones no radiactivas. Cuando se excita un cristal con varios tipos de energía, un sistema con orbitales no completos pasa del estado fundamental al estado excitado, lo que se visualiza por la aparición de una banda de absorción en el espectro óptico (excitación/absorción). El sistema luminiscente puede volver del estado excitado al fundamental mediante transiciones emisivas, o a través de transiciones no radiactivas (absorción o emisión de vibraciones de red = fonones). En el caso de transiciones emisivas, la longitud de onda de la luz emitida (energía del fotón) depende de la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental.

Si las transiciones electrónicas son entre la banda de valencia y la de conducción, la energía de la separación de las bandas y la luminiscencia se llama *luminiscencia intrínseca*. Cuando los defectos están relacionados con átomos/iones de impurezas (activadores) están implicados en los procesos de luminiscencia, se llama *luminiscencia extrínseca* y la energía (longitud de onda) de la luminiscencia emitida puede relacionarse con el tipo del defecto de impureza. Los centros electrón-hueco sin cambios en la química general del cristal (incluyendo vacantes,...) pueden considerarse como defectos “intrínsecos” y la luminiscencia relacionada también se llama “intrínseca”. Frecuentemente, la luz emitida por cristales y minerales luminiscentes es debida a transiciones dentro de los límites de los niveles del ión activador sin la participación de bandas de energía (Cr^{3+} en Al_2O_3 con una separación entre bandas de 7,4 eV). La transición de banda en estos cristales sólo sucede durante la excitación con radiaciones de alta energía como Rayos X o electrones. Los procesos básicos de CL implican la excitación de un electrón a un estado de mayor energía seguido por la emisión de un fotón con energía en los rangos de λ del UV, visible o IR cuando el electrón vuelve al estado de menor energía. Las ventajas de la CL frente a la fotoluminiscencia excitada en el UV son relativas a intensidades de luminiscencia mucho mayores debido a la densidad de energía superior en la excitación electrónica, lo cual hace a la CL aplicable a gran variedad de minerales y materiales sintéticos. Por otra parte, la excitación en CL no es específica de la energía a diferencia de la mayoría de las técnicas fotoluminiscentes aplicadas. Técnicas de laser modernas con sistemas de láser de UV corta sintonizables proporcionan intensidades de señal equiparables a los de CL.

Los equipos modernos de CL pueden detectar la señal óptica de luminiscencia visualmente o mediante medidas espectrales. La CL puede revelar microtexturas y variaciones en la composición química de sólidos que no pueden detectarse por otros métodos analíticos.

Los desarrollos tecnológicos más recientes permiten capturar imágenes de luminiscencia “on-line” durante el funcionamiento de la CL adaptando una videocámara digital. Esta configuración facilita la adquisición de señales digitales desde la videocámara y el procesamiento de modelos de color en alto contraste generados por la CL como imágenes de color real, y una combinación de tratamiento de imagen por ordenador para el análisis de la cuantificación de diferentes fases minerales. También, se registran espectros de CL con resolución local elevada por debajo de 1µm usando espectrógrafos digitales de triple “grating” (rejilla espectral) con detectores CCD unidos a los equipos de CL, mediante guías de fibras de luz o espejos ópticos. En estas configuraciones, pueden detectarse con elevada resolución espacial, diferentes defectos e impurezas de elementos traza, su valencia y su posición estructural.

La Catodoluminiscencia (CL), por lo tanto, es una técnica de análisis no destructiva que permite hacer un análisis espectral de la luminiscencia de emisión que posee la muestra al ser bombardeada por electrones, dando información analítica y estructural específica de cada muestra. Los detectores de Catodoluminiscencia Modelo GATAN Mono CL3 del MNCN en combinación con el SEM FEI Inspect en el que está instalado, tienen una gran capacidad resolutive y muy buena eficiencia cuántica, lo que les adecua para obtener espectros incluso en muestras con emisiones de intensidades fotónicas muy bajas, cuyos espectros de CL son raros de ver en las publicaciones actuales, debido a que no todos los equipos de CL alcanzan estos niveles de sensibilidad y resolución y por lo tanto pueden obtener espectros de este tipo de muestras (por ejemplo carbonosas e hidratadas).

1.5.3. ESPECTROMETRÍA RAMAN ACOPLADA A MICROSCOPIA CONFOCAL ÓPTICA.

Los análisis de Espectrometría Raman se realizaron también en el Laboratorio de Técnicas No destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC. Ésta es una

técnica con gran potencial para la identificación automática y el análisis molecular de minerales, en este caso, de meteoritos.

El equipo utilizado disponible en el MNCN es un modelo DXR Raman Thermofisher Microscope, microscopio multifuncional que permite ver y analizar con espectroscopia Raman puntos con resolución espacial de 1 micra. El microscopio incluye una versión avanzada del programa Omnic para obtener espectros con pletina motorizada que permite mapeos espectrales.

Se basa en uno de los efectos de la interacción de la luz con la materia, el llamado “efecto Raman”, que tiene lugar cuando una pequeña porción de una luz láser monocromática incide en una muestra y es dispersada inelásticamente. Esta radiación dispersada contiene información sobre las vibraciones de los enlaces atómicos en las moléculas de la muestra excitada por la energía de la luz incidente. Por lo tanto, se puede usar como técnica de identificación precisa de fases minerales o especies químicas.

Los cambios en la posición espectral de bandas de vibración individuales, se deben al efecto de variaciones en la temperatura, presión y composición química o distorsiones de la estructura. Esta técnica está especialmente indicada para el análisis de materiales de los que se dispone poca o valiosa cantidad debido a su carácter NO destructivo; además el equipo permite hacer análisis “in situ” con elevada resolución espacial (de hasta el orden de un micrómetro, microRaman), así como la realización de mapas hiperespectrales automáticos tanto en dirección xy (horizontales de izquierda-derecha y adelante-atrás), como en dirección xz (verticales de arriba-abajo) , por su condición de Microscopio Confocal. Esta última capacidad, permite realizar análisis moleculares internos, es decir, de partículas, inclusiones, zonas enteras, sin tener que romper ni alterar el meteorito en sí, tan solo enfocando hacia capas más internas. La técnica no consume material, y no necesita preparaciones previas de la muestra. Entre sus limitaciones se cuenta la dificultad de cuantificación. Pero es una técnica complementaria con el análisis químico elemental por EDS.

La fotoluminiscencia Raman del equipo Thermofisher DXR del MNCN tiene una limitación analítica espectral a 535 nm, debido a su fuente de estimulación laser de longitud de onda más baja, por debajo de la cual (535 nm) no puede registrar espectros

en las regiones azules-ultravioletas, muy importantes para detección de defectos de oxígeno en las rutinas tradicionales de luminiscencias espectrales para dataciones geológicas y arqueométricas y en detección de alimentos irradiados o en dosimetrías de radiaciones post-accidentales. En estos casos, la estimulación fotónica por chorro de electrones, o catodoluminiscencia, sí que permite registrar emisiones fotónicas procedentes de regiones espectrales azules-ultravioletas.

El equipo Raman instalado en el MNCN (Fig.1.8) y utilizado en esta Tesis Doctoral se compone de 2 fuentes de láser diodo de 785nm y de 532 nm de longitud de onda. La potencia del láser puede variar siendo la máxima para el láser de 780nm de 22mW, y para el de 532nm, de 10mW. Se usaron potencias variables en función de la muestra analizada para que no se produjeran transformaciones “in situ”.



Fig. 1.8. Espectrómetro RAMAN del MNCN acoplado a Microscopía Confocal.

2. RESULTADOS OBTENIDOS.

Esta Tesis Doctoral es un compendio de diversos estudios, ya publicados algunos, y enviados a publicación otros, que en el momento actual se han recopilado.

La publicación de los artículos científicos ha ido desarrollándose en función de los resultados que se han ido obteniendo en los trabajos precedentes, y siguiendo nuevas líneas de investigación potenciales, para reforzar la demanda analítica y las nuevas necesidades del propio laboratorio así como su Servicio de Apoyo a la Investigación.

La elaboración de la Tesis por compilación de artículos se podría dividir en 5 partes, quedando estructurada de la siguiente manera:

2.1. METEORITOS.

Artículos relacionados:

* Artículo: García Guinea J.; Martín Escorza C.; Fernández Hernán, M.; Sánchez Muñoz, L.; Correcher V.; Sánchez Chillón, B.; Tormo, L. (2006) *Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Estudios Geológicos* 62, 11-30.

2.2. TECNICAS DE ESTUDIO NO DESTRUCTIVAS DEL MNCN ESEM-CATODOLUMINISCENCIA-FOSFOLUMINISCENCIA-Raman y TOMOGRAFÍA COMPUTERIZADA DE RAYOS X

Artículos relacionados:

* Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* Talanta, 114, pp. 152-159

2.3.RAMAN Y LUMINISCENCIA DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES.

Artículos relacionados:

*Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar*. AIP conference proceedings, 1163 (141).

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

2.4. RAMAN-FOTOLUMINISCENCIA DE VIDRIOS NATURALES TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES: RELAJACION Y CENTROS DE EMISION

Artículos relacionados:

* Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

* Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar*. AIP conference proceedings, 1163 (141)

* Artículo: Javier Garcia-Guinea, Angel Fernández-Cortés, Cristina De Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Ángela Claro Moreno, Laura Tormo, (2013) *“Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of “El Hierro”, Canary island (Spain)”* Enviado a Journal of Non-Crystalline Solids

2.5. DIFERENCIACION DE FOSFATOS DE CALCIO EXTRATERRESTRES Y TERRESTRES POR ESPECTROSCOPIAS DE FOTOLUMINISCENCIA, CATODOLUMINISCENCIA Y RAMAN

Artículos relacionados:

* Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* Talanta, 114, pp. 152-159

* Artículo: Aldave, Leticia Alba; Guinea, Javier García; Tormo, Laura (2011) *Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites*: Spectroscopy Letters, vol. 44, issue 7-8, pp. 574-579

* Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

2.6. ESPECTROSCOPIÁS DE FOTOLUMINISCENCIA, CATODOLUMINISCENCIA RAMAN DE CARBONOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES

Artículos relacionados:

* Artículo: Javier Garcia-Guinea, Laura Tormo, Oscar Azumendi, Javier Ruiz Virgilio Correcher (2011) *Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite CAI Phases*, Spectroscopy Letters, 44:7-8, 516-520

* Artículo: Irena Kostova, Laura Tormo, Elena Crespo-Feo, Javier Garcia-Guinea, (2012) *Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 91, 67–4

* Artículo: Laura Tormo, Javier Garcia-Guinea, Gonzalo Almendros, Elena Crespo-Feo (2013) *Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite*. Manuscrito enviado a Mini-Reviews in Organic Chemistry

2.1. METEORITOS

Artículo relacionado para este estudio:

“García Guinea J.; Martín Escorza C.; Fernández Hernán, M.; Sánchez Muñoz, L.; Correcher V.; Sánchez Chillón, B.; Tormo, L. (2006) *Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Estudios Geológicos* 62, 11-30”

El objetivo de este estudio es recopilar los datos históricos conocidos más relevantes sobre meteoritos españoles incorporando las novedades que estaba generando el importante meteorito de Villalbeto (Palencia, 4 de enero de 2004), incluyendo análisis originales en el microscopio electrónico ambiental de barrido (ESEM) realizados en el Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), nuevos testimonios humanos y nuevas observaciones de campo, con algunas fotografías inéditas del meteorito.

Gracias a la disponibilidad de sondas analíticas EDS y WDS en el microscopio electrónico con cámara ambiental, se pudo caracterizar químicamente el primer fragmento de meteorito de Villalbeto (Palencia) de forma no destructiva, lo que supuso una gran noticia emitida inicialmente por la agencia EFE desde Madrid en enero de 2005.

Desde el punto de vista composicional, el meteorito de Villalbeto contiene ~23%(volumen) de Fe-Ni metálico en forma de Kamacita ($6,9 \pm 0,5\%$ Ni, $1,0 \pm 0,1\%$ Co en peso), Taenita ($37,6 \pm 1,9\%$ Ni, $0,3 \pm 0,05\%$ Co), y Plessita. La composición de la Troilita es muy homogénea ($63,3 \pm 0,2\%$ Fe, $36,7 \pm 0,2\%$ S). Los análisis por Microsonda Electrónica del olivino Fa (Fayalita) $24,2 \pm 0,2$ mol%) y del piroxeno cálcico Fs (Ferrosilita) $20,3 \pm 0,2$, Wo (Wollastonita) $1,6 \pm 0,2$ mol%) lo sitúan en el grupo de condritas de tipo L (Fa 23,0- 25,8, Fs 18,7-22,6) (Gomes y Keil, 1980, Rubin, 1990). Aunque la composición principal de la cromita difiere algo de las cromitas tipo L, los óxidos están en el grupo de condritas L4-6 (Bunch y Olsen, 1968). La homogeneidad composicional de los silicatos máficos, la presencia de granos de plagioclasa de $50 \mu\text{m}$ y las texturas de recristalización apuntan hacia una clasificación de tipo petrológico 6.

La identificación de texturas mosaico y los juegos de fracturas paralelas en los cristales de olivino muestra que la roca ha sufrido un episodio de choque S4 (Stöffler *et al.*, 1991). La plagioclasa de Villalbeto de la Peña Ab (Albita) 69,2 Or (Ortosa) 7,3) difiere de la composición principal de las condritas equilibradas L (Ab 84,2 Or 5,6 (VanSchmus y Wood, 1967) con menores proporciones de Na_2O y enriquecimiento en K_2O esta diferencia composicional puede explicarse por volatilización de choque de plagioclasa sódica (Rubin, 1985).

2.2. TECNICAS DE ESTUDIO NO DESTRUCTIVAS DEL MNCN ESEM-CL-PL-Raman y CTScan.

Artículo relacionado para este estudio:

* Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* Talanta, 114, pp. 152-159

El uso combinado de técnicas no destructivas del laboratorio del MNCN ha ampliado sustancialmente el conocimiento científico existente sobre el meteorito Madrid-1896 realizado previamente con el mismo espécimen histórico hace veinte años por microsonda electrónica y microscopía óptica de forma destructiva. Los límites de estas técnicas tradicionales radican en la propia integridad física del ejemplar porque la muestra ha de ser cortada parcialmente para su estudio. Por otra parte, aquellos equipos tradicionales tampoco permitían alcanzar límites de resolución pequeños y suficientes como para poder observar y realizar microanálisis en algunas zonas críticas dentro de microfisuras y venas de impacto. El estudio ESEM-EDS-CL de microestructuras realizado en esta Tesis Doctoral ha proporcionado los datos recogidos en la Tabla 1 y que se completan con la observación de la Fig. 2.

Spot nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Elemento	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
Na K	6,22	0,0	0,67	0,0	0,96	0,0	0,0	2,02	1,98	0,56	1,60
Mg K	1,18	1,75	1,50	22,26	19,79	16,22	1,95	3,24	3,02	1,27	3,32
Al K	9,76	0,84	0,21	0,52	1,39	0,36	0,39	0,21	0,27	0,21	0,25
Si K	29,11	3,18	1,93	19,75	19,74	25,47	1,83	1,85	1,59	1,63	2,02
P K	0,87	0,49	17,99	0,0	0,33	0,0	1,55	20,21	19,97	17,46	20,19
S K	0,0	0,0	0,0	0,0	0,24	0,26	21,05	0,0	0,0	0,34	0,0
Cl K	0,0	0,19	4,81	0,0	0,0	0,0	0,0	0,16	0,27	4,89	0,0
K K	0,97	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,13	0,19	0,12	0,13
Ca K	2,01	0,64	30,52	0,44	0,41	0,90	2,99	26,90	27,91	31,86	26,79
Mn K	0,0	0,0	0,0	0,36	0,31	0,34	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe K	1,90	43,82	2,18	13,14	13,25	10,94	36,95	2,19	2,04	2,18	2,38
Ni K	0,20	18,74	0,18	0,0	0,0	0,16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,13
Nd L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,16	0,11	0,0	0,07
Dy L	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,06	0,0	0,0
Calc. Oxygen	47,78	30,35	40,01	43,53	43,58	45,35	33,29	42,93	42,59	39,48	43,12
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mineral	Oligo-clasa	Kamata	Merri-llita	Oli-vino	Oli-vino	Augita	Troi-llita	Merri-llita	Merri-llita	Apa-tito	Merri-llita

Tabla 1. Análisis químico elemental de diversos puntos de la matriz del meteorito de Madrid por EDS en Microscopía Electrónica de Barrido con cámara ambiental.

La Fig. 2.2.a incluye los análisis químicos elementales realizados con la sonda EDS de granos de merrillita, feldespatos sódicos y fases Fe-Ni, rodeadas de matriz de olivino. Los granos de merrillita presentan cantidades importantes de minerales de tierras raras, REE, tales como Nd 0,11-0,16% y Dy 0,06% (Fig.2.1) que pueden ser responsables de los activadores de fotoluminiscencia en la región ampliada del espectro Raman. Además, la Fig. 2.2.a incluye posiciones del punto de los análisis EDS elementales recogidos en la Tabla 1. El mineral sugerido a partir de los análisis elementales de EDS también se detalla en la misma tabla. La Fig. 2.2.b presenta un tratamiento de imagen realizado con el programa ImageJ durante el estudio de las fases de feldespato de las fotos BSE-ESEM. Por su parte la Fig. 2.2.c representa las asignaciones EDS de aluminio para el feldespato y calcio y fósforo que coinciden entre sí en la merrillita. Con ambas técnicas, la evaluación automatizada de tonos de gris de las fotos BSE y análisis químicos hacen posibles los análisis semicuantitativos.

El meteorito de Madrid exhibe numerosas venas delgadas de fusión con un 65% de fragmentos de forsterita con venas de choque y fisuras rodeadas por una matriz de grano fino que, mediante su análisis por EDS y estudio por SEM ambiental, de forma no destructiva, se determinó su caracterización química (Tabla 1) con el análisis puntual de diversas secciones localizadas por SEM con el detector de electrones retrodispersados (Fig. 2.2). La muestra también se estudió mediante tomografía computarizada, espectroscopia micro-Raman y catodoluminiscencia espectral.

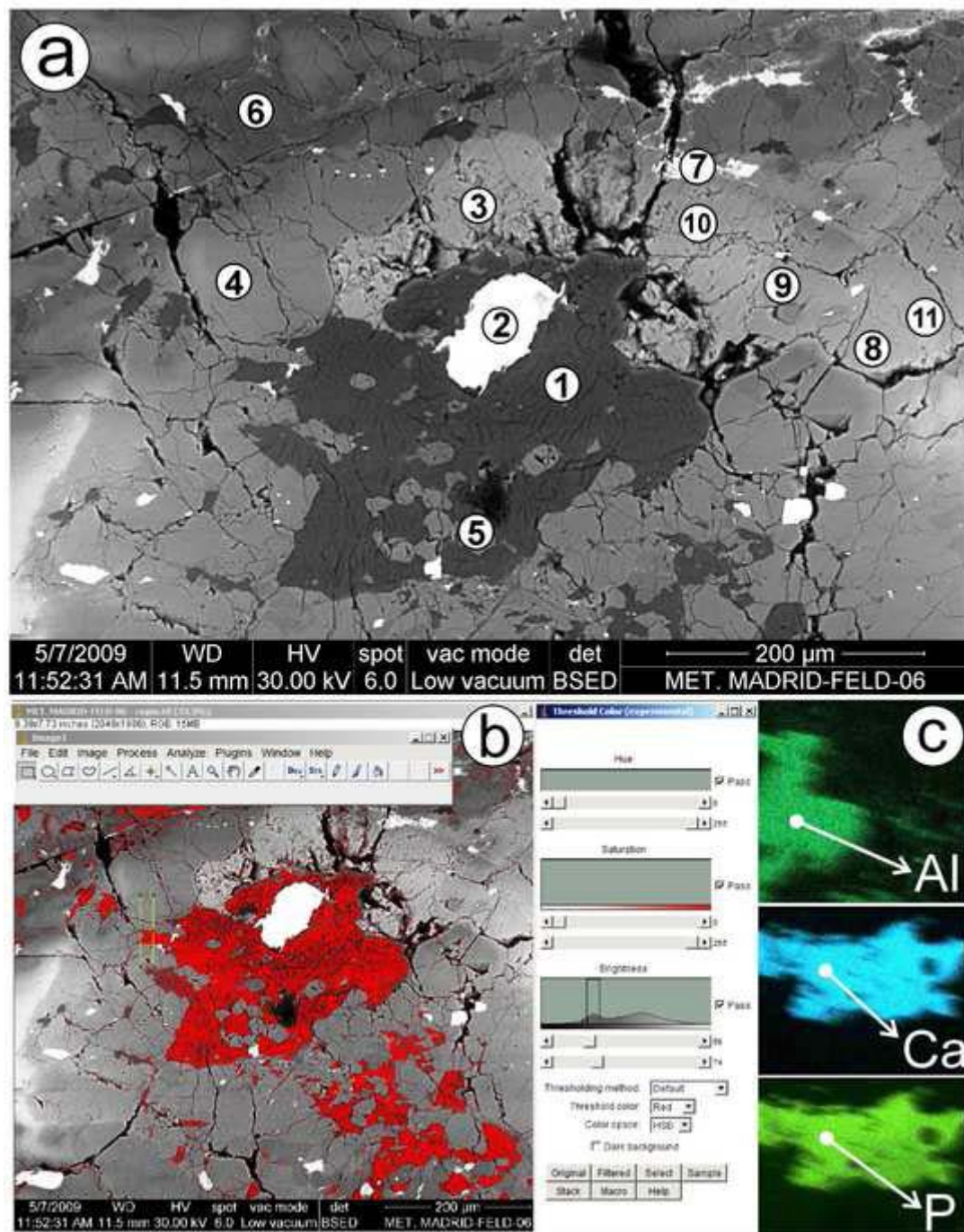


Fig. 2.2. Fotografía de SEM con detector de BSE donde se analizan con EDS el meteorito de Madrid en una zona rica en feldespato sódico y merrillita: (a) posiciones de los análisis químicos de EDS figuran en la Tabla 1, (b) Análisis de los diferentes tonos de gris bajo software ImageJ, observando el umbral de selección de color para el caso de plagioclasa, (c) Asignaciones de color a elementos químicos en Mapping de EDS.

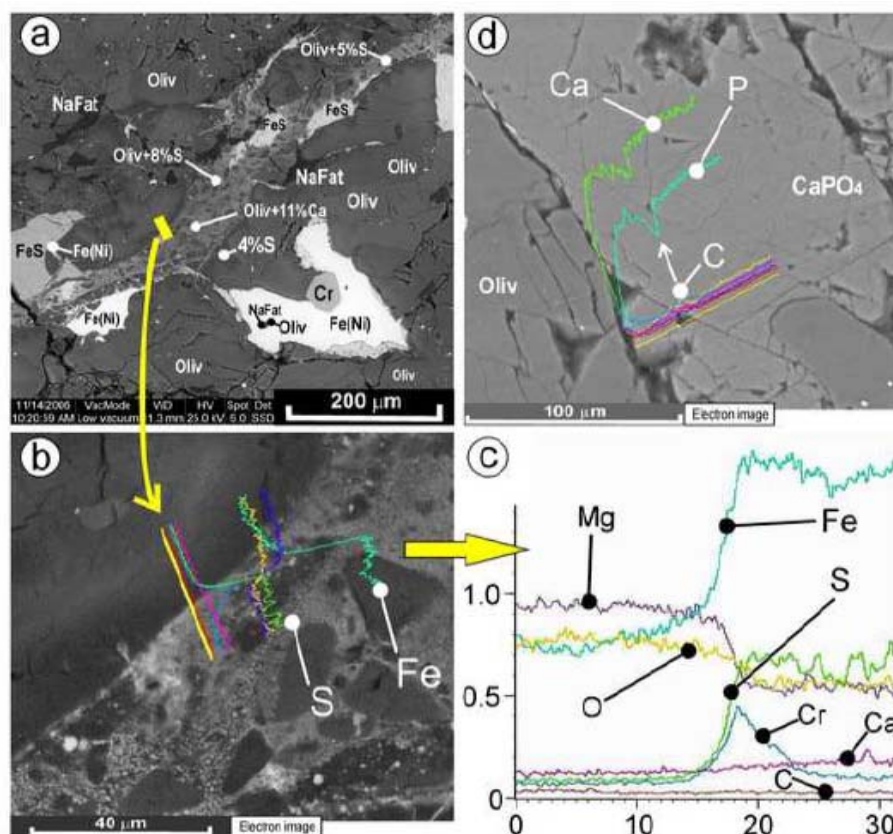


Fig. 2.3. (a) Matriz de grano fino con vena de choque atravesando y detalles de la distribución de los compuestos químicos del elemento azufre, micro-texturas, composición mineralógica y la posición del line scan realizado con EDS. (b) Line-scan desde la matriz internándose en la vena. (c) Detalle de la línea de exploración EDS de los diferentes elementos químicos (d) Una segunda línea de line-scan que se realizó en un grano de merrillita con una rica capa de carbono.

2.3. ESTUDIO DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES POR RAMAN Y LUMINISCENCIA CL.

Artículos relacionados para este estudio:

Los estudios sobre feldespatos extraterrestres mediante Técnicas No destructivas acabaron reflejándose en dos publicaciones.

*Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar. AIP conference proceedings, 1163 (141)

Este artículo pone de manifiesto la distribución espacial de fases de plagioclasa obtenidas en las emisiones espectrales del meteorito de Villalbeto de la Peña mediante Espectroscopia Raman y Catodoluminiscencia (CL).

Mediante análisis químico por Microsonda electrónica los fragmentos permitieron su clasificación como Condrita L6.

Se realizó el mapa hiperspectral por espectroscopía Raman lo que indicó la presencia de feldespatos amorfo, maskelenita, en las fisuras de las plagioclasas.

Las bandas de emisión catodoluminiscente observadas a 290, 340, 390, 440, 510, 640 y 780nm, son características de los aluminosilicatos aportando información adicional sobre H^+ , OH^- y H_2O y Na^+ difundidos en la interfase (290 nm) o tensiones de enlaces Si-O (bandas 340 y 650nm), sobre centros álcali- $[AlO_4]^-$ (380-390nm y 420-440nm); centros $O-Si...M^+$ (510nm) y sustituciones de Fe^{3+} en posiciones de aluminio Al^{3+} (740-800nm-banda ancha).

Las técnicas de Raman hiperespectral y de Catodoluminiscencia espectral acopladas al SEM demostraron juntas que la maskelenita amorfa presente en los huecos y fisuras de la plagioclasa del meteorito tensionaba las bandas Si-O a temperaturas ambientales.

La intrínseca complejidad de composición, distribución y estados estructurales de los cristales de plagioclasa en las condritas L6, como en el caso de los feldespatos del meteorito de Villalbeto de la Peña, nos sugirió realizar análisis químicos complementarios de algunos fragmentos disponibles por Microsonda Electrónica (EPMA), Catodoluminiscencia CL, espacialmente resuelta y Microanálisis por Raman Hiperespectral, explorando la distribución maskelenita-plagioclasa de los fragmentos estudiados y las posibles asociaciones entre bandas de emisión CL y las características estructurales comunes de las plagioclasas.

La región del espectro UV-Visible de los feldespatos refleja numerosas bandas anchas que, generalmente, son interpretadas como defectos intrínsecos. En el caso de los defectos intrínsecos luminiscentes de estos materiales, es necesario buscar modelos muy complejos y probablemente inviables por la gran variedad de redes cristalográficas con posiciones de distorsiones estructurales dentro de un sistema mineral muy variado.

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

Este artículo resume un estudio previo sobre una sección pulida del meteorito de Cangas de Onís (Asturias) prestada temporalmente por la Universidad de Oviedo y realizado mediante las técnicas CL, BSE, EDS/WDS y Espectroscopia Raman sobre fosfatos cálcicos y maskelenitas de esta condrita histórica, de la que también existe un fragmento completo en la colección histórica del MNCN.

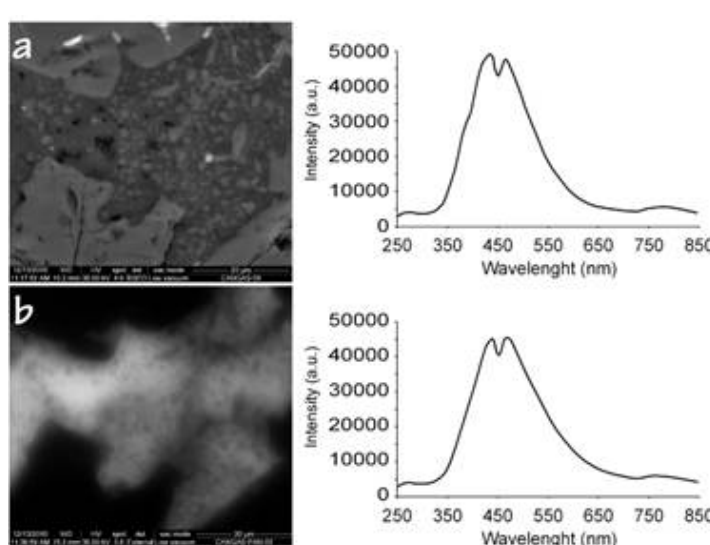


Fig. 2.4. Imágenes pancromática y electrónica de maskelenita y espectros de CL de dos maskelenitas diferentes al tener relaciones de intensidades variables. a) Imagen BSE y b) imagen pancromática de una zona de la maskelenita con microcristales de olivino y ortopiroxeno.

Los nuevos datos obtenidos ponen de manifiesto que hay dos tipos de vidrios maskeleníticos y varios tipos de fosfatos cálcicos en diferentes regiones de la matriz meteorítica.

La maskelenita es una plagioclasa que representa uno de los principales componentes de la masa fundida de silicato formado durante el metamorfismo de choque (Srňka *et al.*, 1979). Se encuentra como material de relleno de texturas intersticiales entre olivino y piroxenos. Además, algunas plagioclases están parcialmente digeridas dentro de grandes gotas de Fe-Ni, junto con olivino y piroxeno. Estas plagioclases indican una temperatura de metamorfismo de choque superior a 800° C (Johannes *et al.*, 1994). Los

espectros de CL de estos vidrios de silicato mostraron pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 y 460 nm (Fig. 2.4).

La aparición de fosfatos en las condritas ordinarias es bastante común. En la condrita de Cangas de Onís (Asturias), la existencia de cristales de fosfatos de calcio se hace presente en la matriz clástica, recrystalizados entre ortopiroxenos y olivino. Ocasionalmente, estos cristales pueden desarrollar un anillo próximo de maskelenita. En el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) se observaron y localizaron por espectroscopía Raman dos tipos de fosfatos, whitlockita y cloroapatito (Fig. 2.5). Las diferencias entre fosfatos cálcicos revelan la complejidad histórica de crecimiento y recrecimientos planetarios en esta condrita, sugiriendo dos episodios de formación sucesivos.

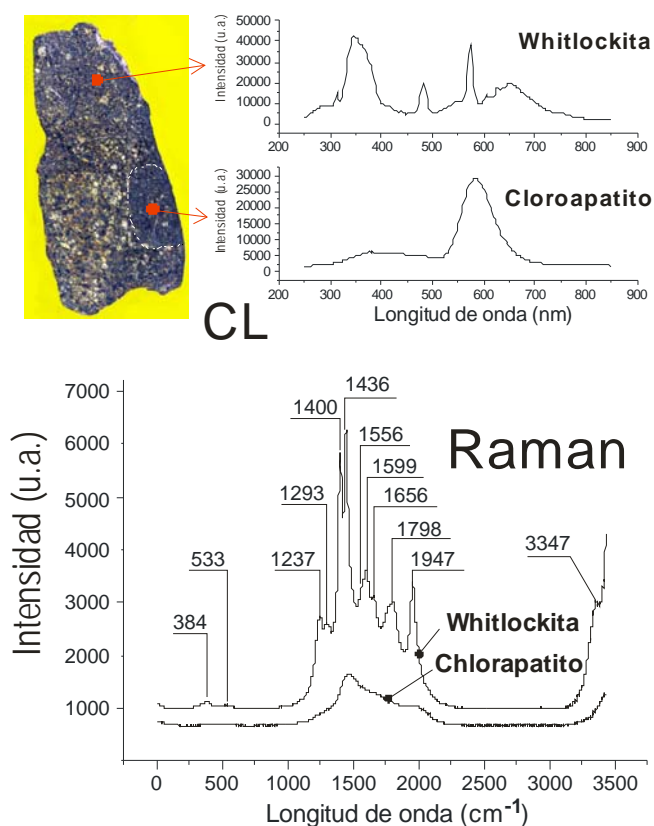


Fig. 2.5. Espectros de CL y espectroscopía Raman de merrillita-whitlokita y cloroapatito.

2.4. ESTUDIO DE LAS MASKELENITAS EN CONDRITAS (VIDRIOS FELDESPÁTICOS EXTRATERRESTRES).

Artículos relacionados para este estudio:

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

El meteorito de Cangas de Onís (Asturias) tiene una matriz oscura clástica y fases minerales observables de visu. La mayoría de estos minerales son fragmentos de condrita, clastos derretidos por el impacto, etc. Su estudio aporta información sobre la historia evolutiva de la condrita.

Se estima que el ejemplar ha sufrido como mínimo dos episodios importantes de metamorfismo. En este trabajo se obtuvieron nuevos datos sobre las composiciones de material de fusión y fosfatos que apoyan estas hipótesis.

En la corteza externa del meteorito se determinó la presencia de espinelas y magnetitas junto con grandes cráteres de salida de gases, como resultado de los procesos de pirometamorfismo relacionados con la entrada en la atmósfera del meteorito.

Todos los componentes de la roca se ven afectados por una fracturación intensa, junto con kamacita y troilita en las fracturas. Además, hay evidencias de procesos de fusión y la reabsorción de olivino, plagioclasa y piroxeno por la fusión del Fe-Ni., como se puede ver en la imagen de BSE (Fig. 2.6), y también en los vestigios de Fe-Ni y troilita dentro de olivino y piroxeno.

Estos datos están de acuerdo con lo que se describe por Williams et al., (1985) que se suman a la suposición de que suceden dos procesos de fracturación y de acreción gravitacionales del cuerpo parental. El metamorfismo de choque relacionado con estos procesos, por lo tanto, incluye: (1) inyecciones de vapor de hierro y troilita fundida con los procesos de fusión parcial de los silicatos, (2) fracturas planares que afectan a los niveles de cristales y clastos, y (3) recristalización en estado sólido.

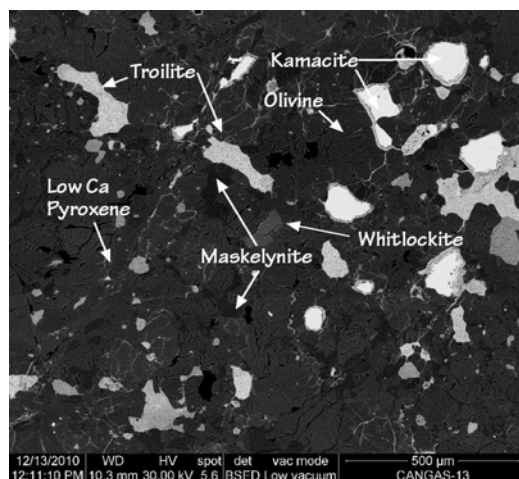


Fig. 2.6. Imágenes con detector de electrones retrodispersados (BSE) donde se observa un área representativa de la matriz, mostrando las distintas fases minerales del meteorito y sus relaciones texturales.

Tal y como se ha descrito en el apartado anterior la plagioclasa es uno de los principales componentes de la masa fundida de silicato formado durante el metamorfismo de choque (Schaal y Horz, 1977). Además, se sitúa como material de relleno de textura intersticial entre olivino y piroxeno. Algunas plagioclasas están parcialmente digeridas dentro de grandes gotas de Fe-Ni, junto con olivino y piroxeno. Los espectros de CL de estas maskelenitas mostraron pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 y 460 nm (Fig. 2.4). Los resultados obtenidos por CL indican la aparición de dos maskelenitas (silicato fundido) de composición similar. Estas diferencias de intensidad pueden relacionarse con los procesos de acumulación secundaria.

*Artículo: García Guinea, Javier y Sánchez Muñoz, Luis y Torno, J.L. y Crespo Feo, Elena y Ruiz Pérez, Javier y Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel (2009) *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar*. AIP conference proceedings, 1163 (141).

Este artículo pone de manifiesto la redistribución espacial de fases de plagioclasa en las estructuras de fragmentación, pudiéndose observar a escala de una micra, la gran interpenetración del feldespato en los microespacios intercristalinos, para ello se utilizaron las emisiones espectrales del meteorito de Villalbeto de la Peña, utilizando las técnicas de Espectroscopía Raman y Catodoluminiscencia.

Analizando el meteorito de Villalbeto mediante SEM-ESEM, con detector de electrones retrodispersados, se observaron dos tipos de feldespatos, unos maskeleníticos y otros mejor cristalizados.

Se analizaron por EPMA 45 puntos en ambos feldespatos, obteniendo un triángulo de distribución (Fig. 2.7), en el que se dibuja una representación ternaria de las plagioclasas cristalinas de varias clases, junto con los vidrios maskeleníticos amorfos en función de sus composiciones de Na_2O - K_2O - CaO .

En el centro del triángulo de composiciones químicas, se ubican las maskelenitas, que tienen contribución similar de Na_2O - K_2O - CaO , es decir, una composición inexistente dentro del triángulo de clasificación composicional de feldespatos con organización estructural cristalográfica (Smith y Brown, 1988). Las maskelenitas fueron fácilmente identificadas desde el punto de vista molecular mediante espectros Raman tomados dentro de fisuras de olivino rellenas de masas feldespáticas

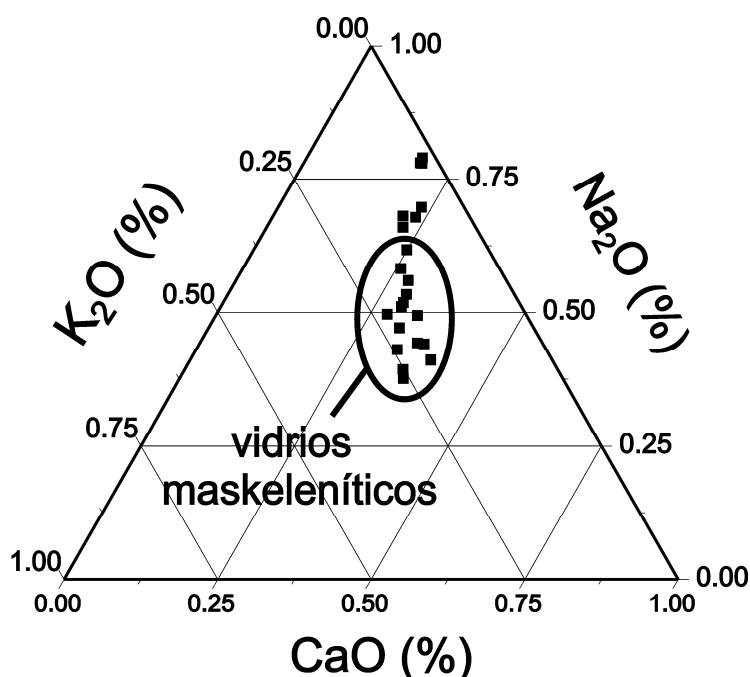


Fig. 2.7. Representación ternaria de los álcalis obtenidos por EMPA que muestran diferentes composiciones de maskelenita; ya que esta región está generalmente vacía en representaciones ternarias de feldespatos terrestres.

En la siguiente fase de estudio se analizaron las distribuciones espaciales de las fases de plagioclasas con mappings de espectroscopía Raman en el DXR-Thermofischer y

monocromáticos de catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido ambiental FEI-Quanta-Oxford.

Los mapas hiper-espectrales permitieron identificar maskelenita amorfa en las microfisuras de plagioclasas obviamente cristalinas (Fig. 2.8).

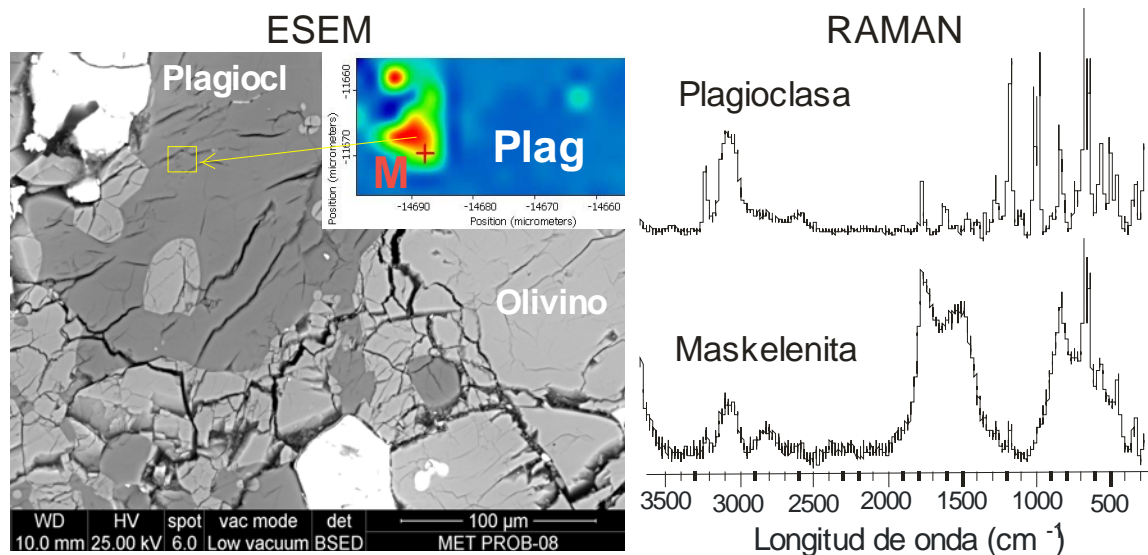


Fig.2.8. Meteorito de Villalbeto (Palencia). Detalle de las fisuras por SEM con BSE, que se analizaron con mapa hiperespectral de Raman, y se determinaron las dos fases de plagioclase, la maskelenítica en el interior de las fisuras y otra mejor cristalizada.

*Artículo: Javier Garcia-Guinea, Angel Fernández-Cortés, Cristina De Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Ángela Claro Moreno, Laura Tormo, (2013) “Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of “El Hierro”, Canary island (Spain)”. Manuscrito remitido al Journal of Non-Crystalline Solids.

Los espectros Raman de vidrios maskeleníticos proporcionan una serie de bandas espectrales amplias en la región de los 2000-3000 cm^{-1} , probablemente más atribuibles a fenómenos de fotoluminiscencia que a emisiones Raman. Para ampliar el conocimiento sobre estas bandas se hizo un estudio comparativo con otros vidrios y cristales de composiciones químicas similares y de tipo aluminosilicatos alcalinos sódico-potásicos.

En aquellos días de los trabajos experimentales sobre estos vidrios estaba muy de actualidad mediática la erupción volcánica submarina cercana a la localidad de la Restinga de la Isla del Hierro (Canarias) (Octubre del 2011). Algunos fragmentos de vidrio volcánico de composición aluminosilicatada sódico-potásica fueron traídos al Museo para ser estudiados y expuestos en las vitrinas de la actual exposición de Minerales y Rocas. Dichos fragmentos, fueron los que se utilizaron para comparar el vidrio terrestre sometido a altas tensiones y temperaturas, el procedente de la erupción, y el vidrio extraterrestre, el maskelenítico, de los meteoritos.

La mencionada erupción dio lugar a múltiples fragmentos porosos piroclásticos de tamaños superiores a un metro, compuestos por masas de pumita de colores blanco y negro que flotaban en la superficie del mar, en donde continuaron su enfriamiento y desprendieron vapor de agua. Estas muestras se componen de una parte de piedra pómez blanca (restingolita blanca), cuyo interior es rico en álcali, vidrio de aluminosilicatos y están recubiertos por un vidrio negro (restingolita negra) basáltico con minúsculos cristales de olivino, ricos en titanio y magnesio, además de magnetita.

Se analizaron por espectroscopía Raman vidrios de distintas naturaleza, entre ellos la maskelenita del meteorito de Villalbeto, y, se llegó a la conclusión de que la banda de 600-640 nm PL es la región más alta del espectro inicial durante el calentamiento de los vidrios aluminosilicatados, que posteriormente disminuye con (i) el transcurso del tiempo, es decir, la relajación, como es el caso del meteorito (ii) el enfriamiento progresivo; (iii) la escasez de álcali; (iv) el ataque ácido y, (v) la estructura cristalina (Fig. 2.9).

En la región espectral de los 575 nm, algunas muestras presentan picos de emisión, incluida la maskelenita, debidos a la presencia de hierro. Dicha afirmación fue comprobada por espectroscopía Raman (Fig. 2.10), donde se analizaron las muestras con picos de Fotoluminiscencia en 575 nm, viendo que en estos análisis la señal se producía en la región $1000-1500\text{ cm}^{-1}$, y correspondía a la riqueza en hierro.

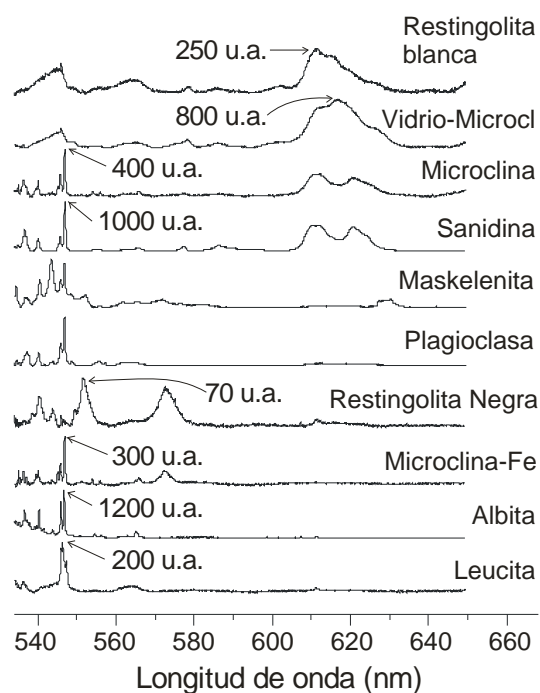


Fig. 2.9. Espectroscopía Raman de restingolita blanca y negra de la isla de El Hierro (Canarias), maskelenita del meteorito de Villalbeto junto con otros vidrios de aluminosilicato. Los vidrios de aluminosilicatos ricos en hierro corresponden a los picos de PL 575 nm, entre ellos la propia maskelenita

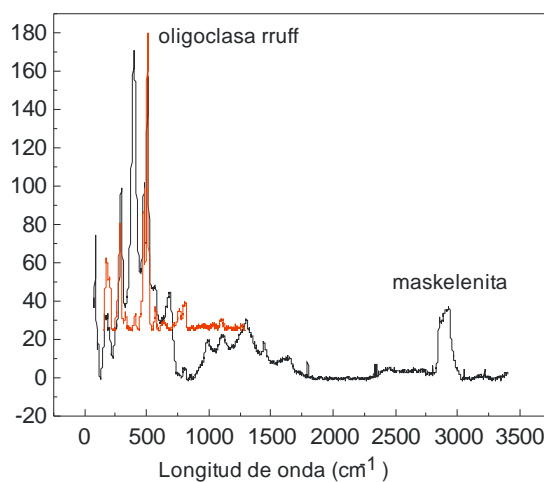


Fig. 2.10. Comparación por espectroscopia Raman de espectros, uno patrón de oligoclasa y maskelenita, en ella se puede ver el aumento de picos en la zona 1000-1500 cm^{-1} probablemente relacionados con defectos estructurales de iones de hierro..

Algunos estudios previos (Garcia-Guinea *et al.*, 2004; García-Guinea *et al.*, 2007; Can et. al., 2011) sobre luminiscencia de feldespatos alcalinos han demostrado muy

claramente que las bandas de la región espectral UV-azul, aumentan la intensidad de emisión con el estrés criogénico, mientras que los defectos puntuales asociados no se alteraban. Para estudiar la banda de 600-640 nm PL, que es la región más alta del espectro inicial durante el calentamiento de los vidrios aluminosilicatados y que luego disminuye con el tiempo, se indujo estrés térmico y se analizó la ionoluminiscencia (Fig. 2.11).

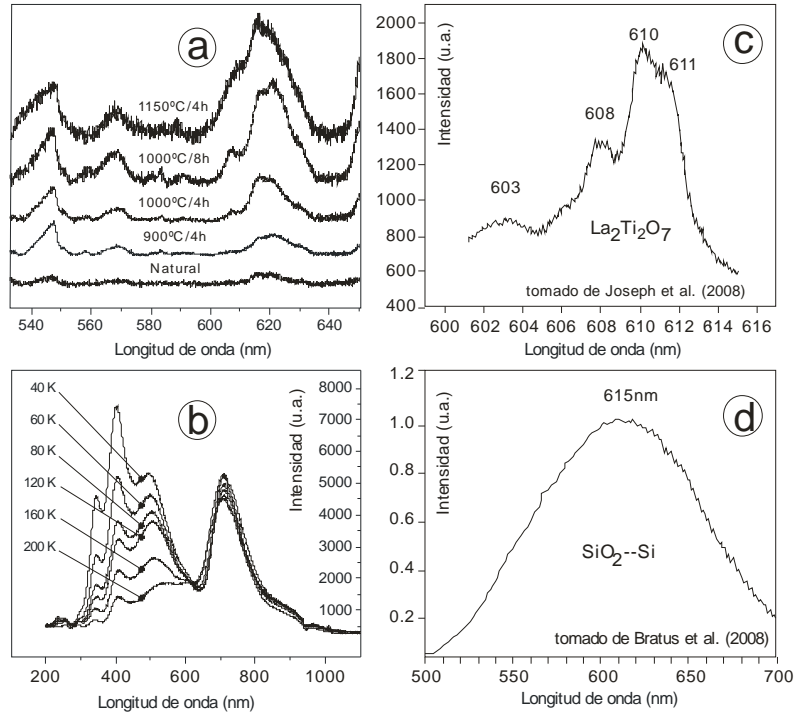


Fig. 2.11. Espectros de luminiscencia inducidos por el estrés térmico (a) espectros de PL de alícuotas de piedra pómez blanca recalentadas, aumentando tiempo y temperatura. (b) espectros de ionoluminiscencia obtenidos por impactos de protones a diferentes temperaturas de muestra bajo control microinformático acoplado a un criostato de helio 40° a 200° K. (c) espectro de CL comparativo similar de un compuesto de lantano-titanio y (d) espectro de PL comparativo de SiO_2 -silicio metal.

2.5. CaPO_4 DIFERENCIACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES POR PL, CL Y RAMAN

La línea de investigación sobre estudios espectroscópicos de fosfatos cálcicos terrestres y extraterrestres produjo dos publicaciones, una sobre la condrita L6-Madrid-1896 y otra sobre varias condritas de México.

Artículos relacionados para este estudio:

*Artículo: Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. (2013) *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896*, Talanta, 114, pp. 152-159

El estudio de este meteorito se centró en las fisuras de impacto, ahora selladas, compuestas por mezclas de olivino, troilita y hierro infiltrado mediante catodoluminiscencia. Estas venas de hierro llegan a ser tan finas que alcanzan las 3 micras. Gracias a este estudio se pudo inferir que (i) la presencia de un punto eutéctico Fe y FeS podría indicar que la temperatura de formación de la masa fundida pudo exceder los 988°C, (ii) los nódulos de troilita presentes en muchas condritas con estas fisuras de impacto, son característicos de los tipos S3 de choques de etapas -S6.

Esta condrita L6 sufrió, al menos, dos impactos más observables. El primero produjo la brecha, con zonas gruesas oscuras, muy heterogéneas y mezcladas con los minerales fundidos. El segundo choque fundió el hierro nativo y las troilitas, propagando el líquido caliente y los metales en estado gaseoso a través de la brecha e inyectando nuevos minerales en las fisuras hiperfinas de muy pocas micras.

Además, en este meteorito también se estudiaron las merrillitas ($\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe}^{++})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$) por catodoluminiscencia. Estas fases cálcico-fosfatadas están relacionadas con procesos de mesostasis de cristalizaciones tardías. En la merrillita, los picos de emisión característicos de los espectros de CL de 300 nm a 1000 nm se han asociado a los activadores específicos, tales como Ce^{3+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} y Sm^{2+} que se acoplan en las dos posiciones estructurales de calcio (Fig. 2.12).

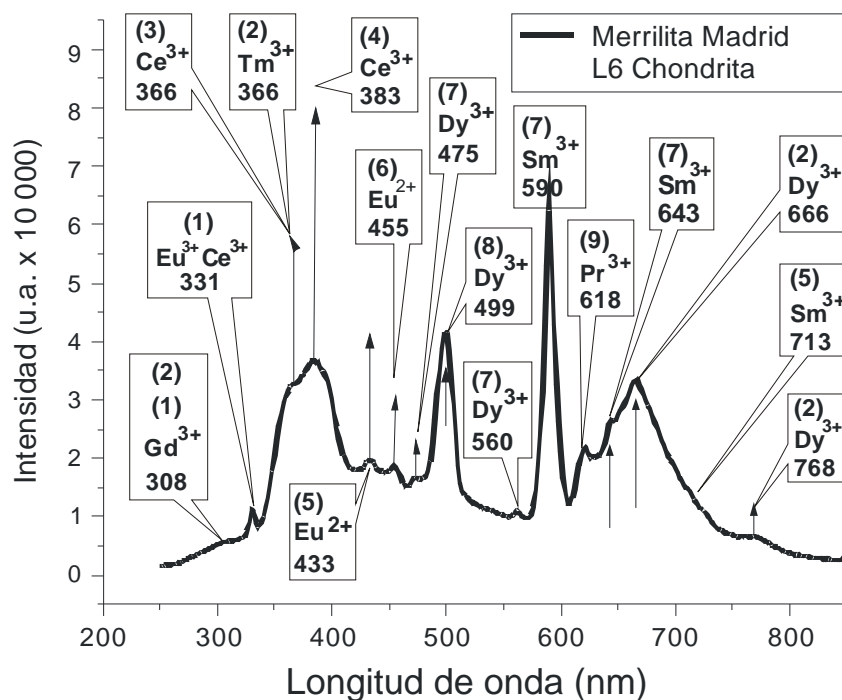


Fig. 2.12. Picos de emisión característicos de los espectros de CL en la merrilita en el rango de 300 nm a 1000 nm.

Las composiciones de olivinos (Fa_{25}) y piroxenos cálcicos (Fs_{24}) en el meteorito Madrid-1896 están dentro del rango de condrita L (Graham *et al.*, 1985). La cantidad de troilita (5,02%) y Fe-Ni metálico (5,95%) apoyan esta clasificación. El material está altamente cristalizado, con cóndrulos poco definidos y claramente visibles (el más grande de 50 micras de diámetro) de olivino y feldespatos. Estos análisis permitieron clasificar al meteorito en el tipo petrográfico 6 de condritas L, o sea L6.

*Artículo: Aldave, Leticia Alba; Guinea, Javier García; Tormo, Laura (2011) *Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites*: Spectroscopy Letters, vol. 44, issue 7-8, pp. 574-579

Se estudiaron cuatro condritas caídas en Méjico, usando secciones pulidas en el ESEM mediante Catodoluminiscencia y espectroscopia Raman, sobre merrillitas y apatito. Estos meteoritos son los denominados Cuarta Parte, Cosina, Mercurio y Nuevo Mercurio (c) que se han descrito en el apartado de materiales.

Al analizarse los meteoritos mediante SEM-ESEM-EDS-CL, los espectros más luminosos CL mostraron plagioclasas y fosfatos. Los espectros CL de fosfatos indican la presencia de dos fosfatos diferentes, que podrían ser atribuidos a merrilita y apatito (Fig.2.13). Observándose en el espectro de Catodoluminiscencia un pico en posición 430 nm en el caso del Cl-Apatito observado en patrones de fosfatos terrestres procedentes de la Brazilianita, de Puebla de los Infantes y de Casiones, en lugar del pico en 380nm que aparece en las merrilitas observado en los meteoritos de Cuarta Parte y Nuevo Mercurio C.

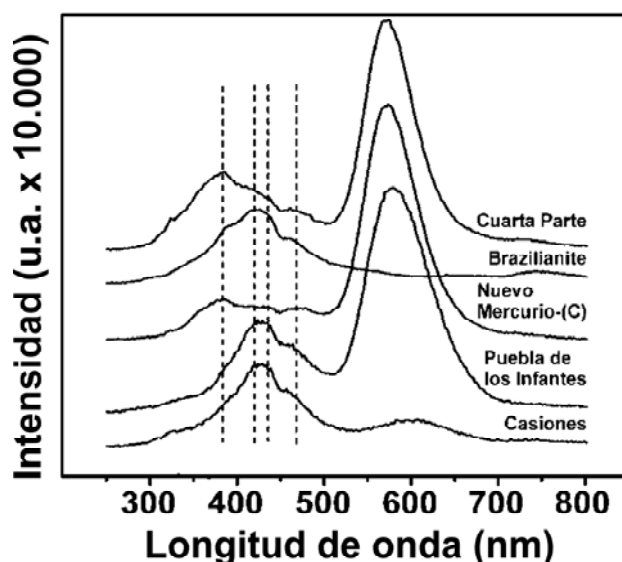


Fig. 2.13. CL de los fosfatos de los meteoritos mejicanos.

Esta asignación se pudo confirmar después por EDS y por Espectroscopía Raman. Merrilita y apatito se diferencian fácilmente con las técnicas no destructivas empleadas (Raman, EDS y CL) (Fig. 2.14). Observándose un doble pico a 958 cm^{-1} en el espectro de Raman de las merrilitas, y un pico sencillo en la misma zona en el Cl-apatito.

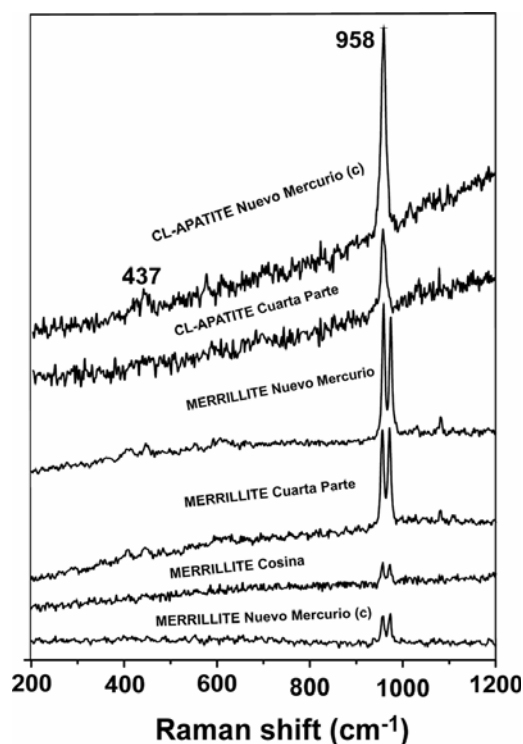


Fig. 2.14. Espectros Raman de los tipos de fosfatos encontrados en CL.

Los espectros de CL de merrillitas en los cuatro meteoritos estudiados, fueron muy similares entre sí y muy diferentes a los fosfatos terrestres, a pesar de que los cuatro meteoritos cayeron muy separados en tiempo y lugar. Estas similitudes entre ellos apuntan a análogas historias genéticas planetarias y composicionales, a pesar de las diferencias de los cuatro meteoritos estudiados en cuanto a composición mineral y textural. Los espectros de merrillita son muy parecidos, lo que indica la presencia de tierras raras (REEs) en los mismos, con similares proporciones relativas en todos los casos (Fig. 2.15).

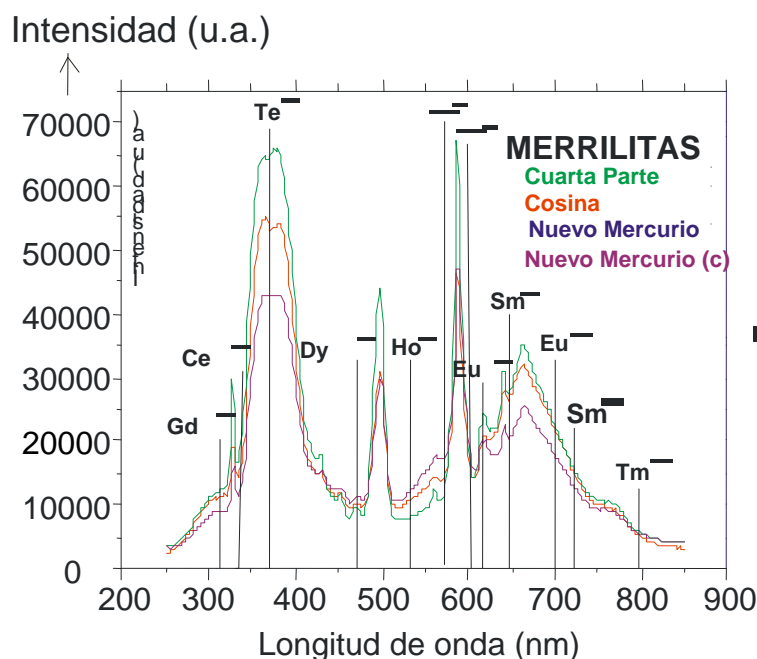


Fig. 2.15. Espectros experimentales de CL donde se ven las asignaciones de REEs propuestas por Blanc et al. (2000) actuando como activadores de luminiscencia.

*Artículo: Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., Tormo, L., Garcia-Guinea, J. (2012) *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* Spectroscopy Letters 45, 135-140

La aparición de fosfatos en las condritas ordinarias es bastante común. En el caso de la Condrita de Cangas de Onís (Asturias), la existencia de cristales de fosfato de calcio en la matriz clástica, recrystalizada entre los ortopiroxenos y el olivino es un hecho. Ocasionalmente, estos cristales pueden desarrollar un contorno de alteración de maskelenita. Su composición química es bastante homogénea mostrando una zonación del contenido de Fe entre el núcleo y las zonas exteriores. Las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) indican una intensa fracturación del cristal lleno de venas de troilita (Fig. 2.16). Además, se identificaron merrillita y cloroapatito y sus análisis son claramente diferentes, con un contenido mayor de tierras raras en la merrillita que en el cloroapatito (Fig. 2.17).

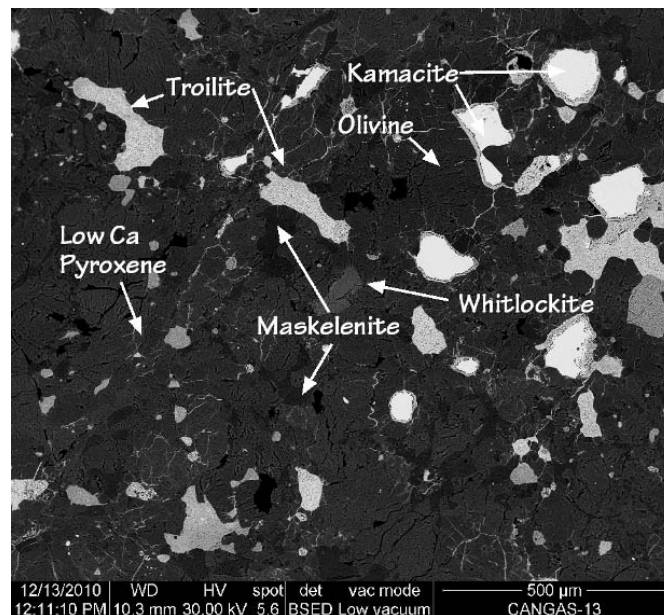


Fig.2.16. Imagen de electrones retrodispersados donde se muestran las distintas fases minerales kamacita, troilita, olivino, maskelenita, merrillita y piroxeno cálcico, así como sus relaciones.

El análisis por espectroscopía Raman y Catodoluminiscencia de los diferentes fosfatos, cloroapatito de un clasto y merrillita de la matriz, indicó que la merrillita tenía varios picos de intensidad variable relacionada con la abundancia REE.

La espectroscopia Raman también mostró diferencias sustanciales de los espectros obtenidos (Fig. 2.18). Ambos espectros mostraron una forma común, con sus picos distintivos para el PO_4 en el intervalo de 460 a 520 cm^{-1} , pico de intensidad máxima a 1450 cm^{-1} y un pico de intensidad secundaria a 1900 cm^{-1} . Sin embargo, la posición de estos picos es sensible a la presión (Zhai *et al.*, 2011). El espectro de la merrillita es bastante complejo, probablemente debido a la presencia de tierras raras en su estructura. La banda principal presentó dos intensidades máximas, en 1440 y 1436 cm^{-1} , con algunas bandas de intensidades menores en 1237 , 1293 , 1580 , 1556 , 1599 , 1656 , 1798 y 1947 cm^{-1} .

Análisis.(%)	1	2	3	4	5	6
SiO_2	0,07	0,04	0,06	0,06	1,57	0,94
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,12
Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
Cr_2O_3	0,00	0,01	0,02	0,04	0,00	0,03
MgO	3,56	3,42	3,52	3,47	0,07	0,84
FeO_T	0,84	0,43	0,38	0,74	0,52	0,29
MnO	0,08	0,00	0,04	0,03	0,07	0,02
NiO	0,03	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00
CaO	46,68	47,05	47,10	46,51	52,65	52,72
K_2O	0,03	0,07	0,03	0,06	0,01	0,00
Na_2O	2,66	2,62	2,68	2,71	0,38	0,42
P_2O_5	48,54	46,08	45,76	45,40	42,36	41,88
F	0,27	0,36	0,21	0,22	0,41	0,54
Cl	0,03	0,00	0,00	0,03	6,77	8,63
Y_2O_3	0,040	0,045	0,045	0,042	0,005	0,010
La_2O_3	0,013	0,016	0,012	0,001	0,004	0,000
Ce_2O_3	0,011	0,017	0,019	0,014	0,000	0,001
Pr_2O_3	0,001	0,004	0,000	0,000	0,006	0,000
Nd_2O_3	0,015	0,007	0,014	0,011	0,000	0,000
Sm_2O_3	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000
Gd_2O_3	0,002	0,000	0,011	0,004	0,000	0,000
Tb_2O_3	0,020	0,009	0,000	0,000	0,026	0,011
Dy_2O_3	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
Ho_2O_3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Er_2O_3	0,011	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
Yb_2O_3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PbO	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000
ThO_2	0,007	0,003	0,005	0,000	0,004	0,000
UO_2	0,033	0,063	0,036	0,043	0,018	0,021
Total	102,94	100,30	99,93	99,39	104,94	106,49

Fig. 2.17. Análisis químico de los fosfatos por EDS: (1-4) merrillita; (5-6) cloroapatito

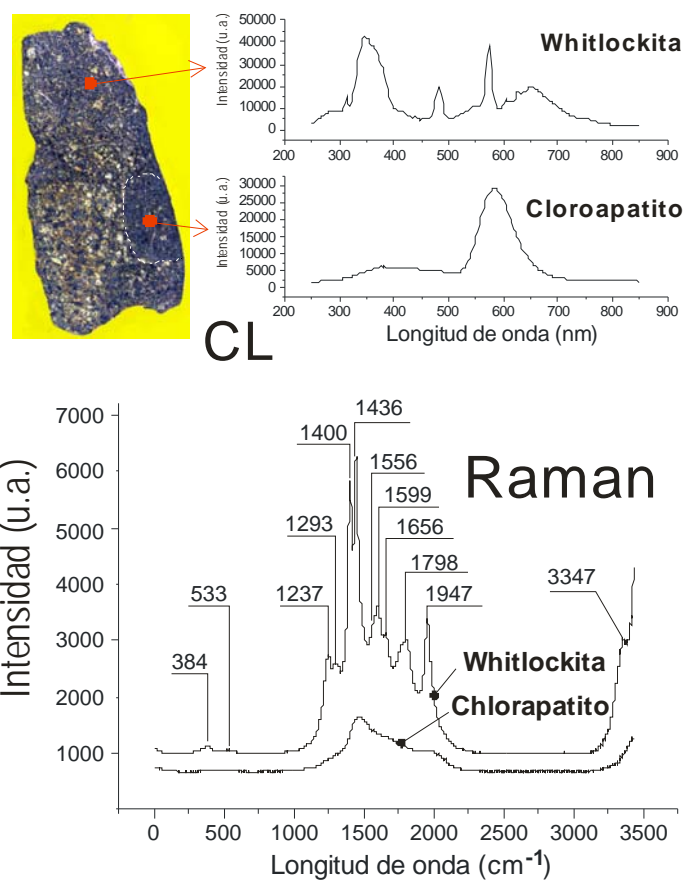


Fig. 2.18. Espectros CL y Raman de merrillita de la matriz del meteorito de Cangas de Onís (Asturias) y de cloroapatito de un clasto del mismo meteorito.

2.6. -CL, PL Y RAMAN DE CARBONOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES

Artículos relacionados con este estudio:

* Artículo: Javier Garcia-Guinea, Laura Tormo, Oscar Azumendi, Javier Ruiz Virgilio Correcher (2011) *Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite CAI Phases*, Spectroscopy Letters, 44:7-8, 516-520.

En este artículo se estudian y describen las inclusiones ricas en aluminio y calcio, los denominados corpúsculos o inclusiones refractarias (CAI), del meteorito de Allende, depositado en la Colección de Meteoritos del Museo Nacional de Ciencias Naturales.

Sobre esta condrita se efectuaron investigaciones por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), Espectroscopia de energía dispersiva (EDS), con detector de electrones retrodispersados (BSE) y Catodoluminiscencia (CL).

El análisis químico por SEM-EDS en diversos CAI de la muestra llevó a identificar composiciones químicas que correspondían a aluminosilicatos de calcio, anortita y merrilita con cantidades variables de carbono (Fig. 2.18).

Posteriormente, se realizó un estudio por CL sobre los puntos analizados antes con BSE y EDS del meteorito de Allende, obteniéndose cuatro espectros similares pero de diferente intensidad (Fig. 2.19 a), se comparó el espectro de CL del CAI con los de otras muestras carbonatadas terrestres tales como mármol blanco de Grecia y caliza de la cueva de Altamira (Cantabria) (Fig.2.19), que actuaron como muestras patrón.

El resultado indicó que los CAI muestran minerales con espectros de CL de cuentas superiores a las 450.000 y gran homogeneidad a lo largo de las inclusiones blancas observadas con BSE dentro del propio CAI.

Todo esto coincide con los modelos terrestres de muestras tensionadas en mármol y en caliza alterada, donde también están involucrados los grupos hidroxilos. Microdominios cristalográficos de CaCO_3 , indetectable mediante EPMA, Técnicas de EDS, y Micro-Raman, interferían en los espectros de CL de los CAI analizados, evidenciando la presencia de CaCO_3 por la presencia de calcio y carbono que mostraron los análisis de EDS.

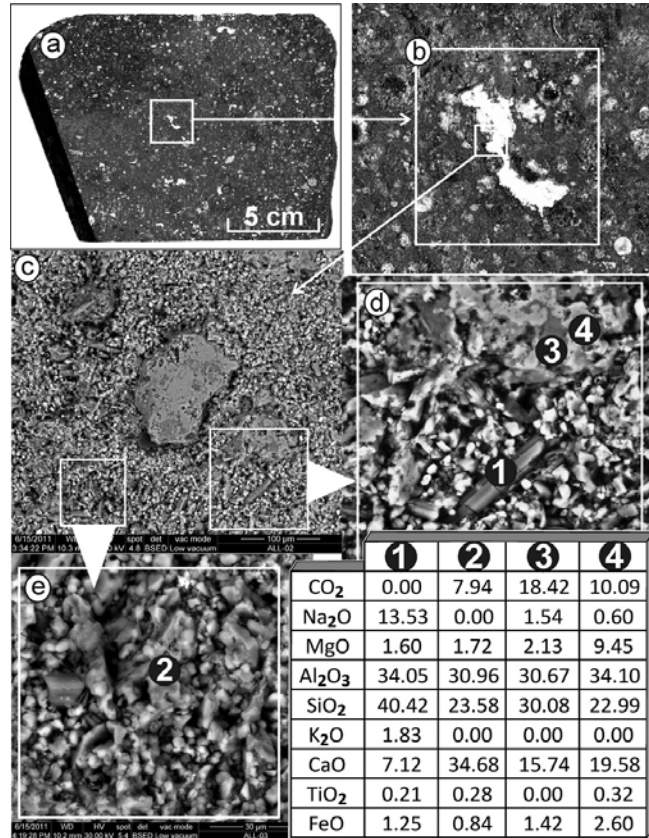


Fig. 2.18. (a) Zona de estudio. (b) Detalle de la inclusión blanca, CAI. (c) Imagen BSE-ESEM en cristales y matriz de CAI. (d) y (e) detalles de los puntos analizados por EDS y análisis químicos.

El factor común de todas las curvas CL de los CAI como la calcita en muestras de caliza y mármol, es la existencia de tensiones cristalinas, que sugieren la aparición de posibles defectos cristalinos denominados ODC o centros deficientes de oxígeno correspondientes a oxígenos no enlazados a la estructura cristalina, también llamados centros NBOHC (del inglés non-bridging oxygen hole centres) en la red de calcita.

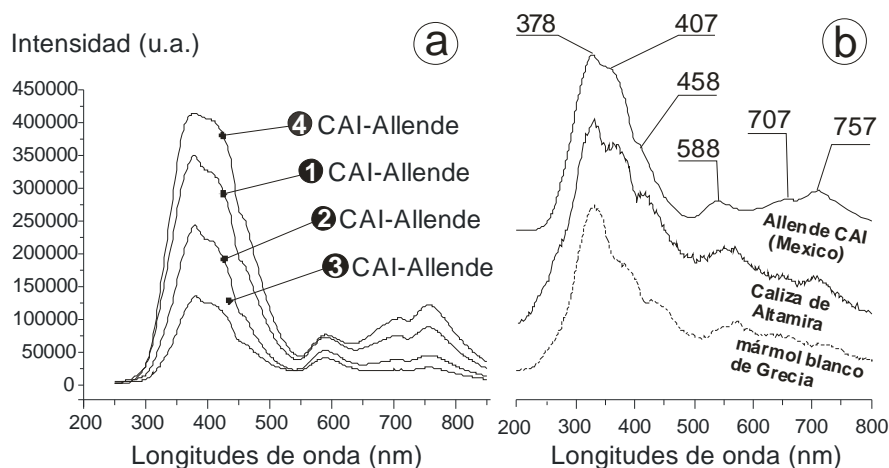


Fig. 2.19. (a) Espectros de CL tomados de diferentes fases CAI del meteorito Allende. Los espectros de CL son similares a pesar de los diferentes tonos de grises observados a través del detector BSE que analizaron con la sonda EDS. (b) Espectro CL-CAI de Allende en comparación con mármol y caliza terrestre.

* Artículo: Irena Kostova, Laura Tormo, Elena Crespo-Feo, Javier Garcia-Guinea, (2012) *Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 91, 67–4.

El meteorito de Allende ha sido citado frecuentemente en revistas del Science Citation Index, por muchas razones, se puede mencionar entre ellas la importancia de las CAI antes citadas, la complejidad mineral, la posibilidad de contener granos presolares y, sobre todo, por la presencia de cóndrulos carbonosos, con estructuras grafitosas, fullerenos, restos de cadenas de naftalenos y antracenos, etc... Se trata de un meteorito situado en el centro de bastantes especulaciones astrobiológicas internacionales. Por este motivo, para empezar a investigar sobre CL de elementos carbonosos, se procedió a realizar un estudio en profundidad, de la luminiscencia y emisiones Raman de compuestos carbonosos naturales.

Los carbones naturales tienen una intensidad de emisión de luminiscencia muy débil. Hoy en día, gracias a que los modernos espectrómetros obtienen mayor resolución espacial y que los detectores de luminiscencia que han mejorado mucho, permiten explicar algunos detalles de los centros de emisión.

Para ello se seleccionaron especímenes de carbones históricos del Museo Nacional de Ciencias Naturales tales como turba, lignito, subbituminoso, bituminoso, antracita para

analizar sus espectros por CL tomados en un ESEM con espectrometría de energía dispersiva (EDS) y una sonda de CL acopladas. Se llevaron a cabo también análisis por difracción de rayos X (DRX), espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) y espectrometría Raman.

* Artículo: Laura Tormo, Javier Garcia-Guinea, Gonzalo Almendros, Elena Crespo-Feo (2013) *Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite*. Manuscrito enviado a Mini-Reviews in Organic Chemistry.

Los fragmentos del meteorito Allende contienen un 0,3% de diferentes compuestos de carbono tales como grafito, hidrocarburos aromáticos polinucleares, fullerenos, etc. Las caracterizaciones de carbones descritas en publicaciones tradicionales siempre se realizaron por técnicas destructivas basadas en extracciones con disolventes orgánicos, hidrólisis ácida y degradación pirolítica, que son las técnicas habituales en la caracterización molecular de las diferentes fases del carbono.

En la actualidad, las técnicas no destructivas espacialmente resueltas, tales como Catodoluminiscencia (CL), espectrometría de energía dispersiva (EDS) y la sonda de electrones retrodispersados (BS) incorporadas a los microscopios electrónicos ambientales de barrido (ESEMs), facilitan los análisis de superficies muy pequeñas. La luminiscencia es una propiedad física muy sensible a los tratamientos químicos y físicos, tales como calefacción, irradiación bajo fuentes de longitud de onda corta, hidroxilación, etc. Esta revisión incluye hitos de investigación sobre la luminiscencia espectral de grafito e hidrocarburos en granos microscópicos dentro del meteorito Allende, junto con otros compuestos, tales como diamante, hidrocarburos aromáticos policíclicos y de capas de grafeno dopadas con tierras raras. La reciente mejora de las técnicas ESEM-CL-BS-EDS permite analizar muestras dentro de su matriz original, por ejemplo, de 5 micras de diámetro, identificando hasta tres tipos de dominios de carbones diferentes que consisten en estructuras de grafito, pirolizatos tales como naftaleno e hidrocarburos aromáticos polinucleares en los fragmentos de meteorito Allende estudiados.

Se realizaron análisis no destructivos de masas ricas en carbono, de tamaños entre 5 y 20 micras, del meteorito de Allende en el Microscopio Electrónico de Barrido

Ambiental, realizando mappings de las regiones carbonosas para detectar el carbono y asignarle un color diferencial. Posteriormente, se analizó por CL, obteniendo una imagen pancromática de la zona deseada que manifiesta menor luminiscencia, además se tomó un espectro de CL de cada una de las zonas carbonosas analizadas previamente con EDS (Fig. 2.20).

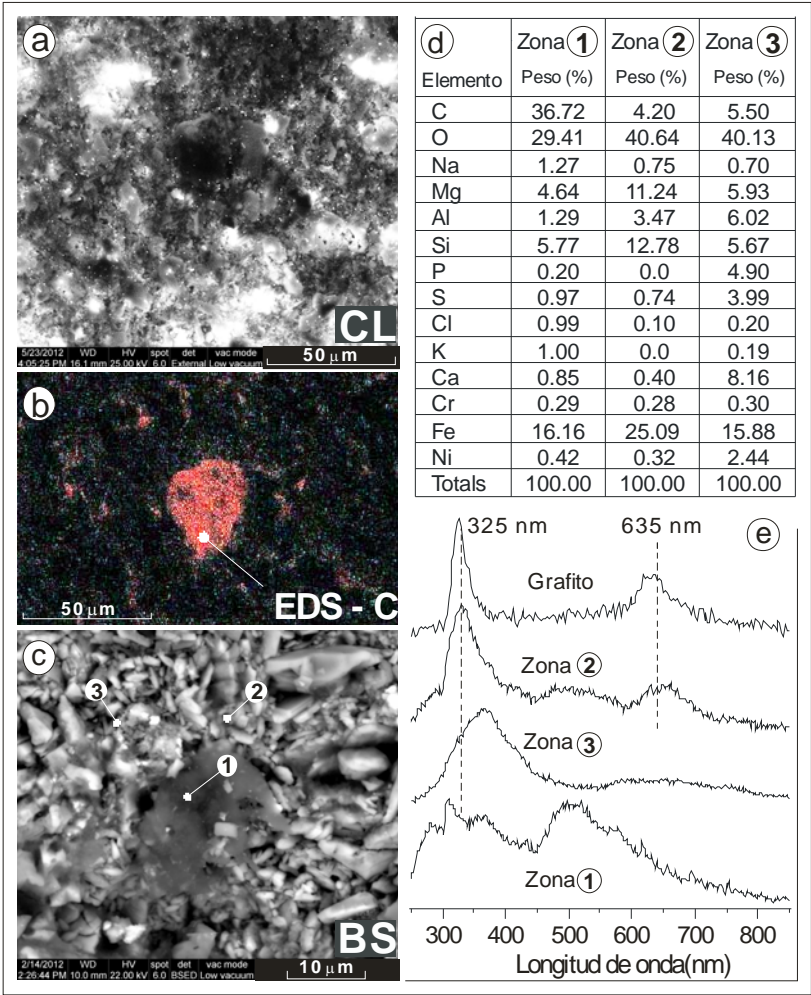


Fig. 2.20. Análisis no destructivos de masas ricas en carbono (tamaño entre 5 y 20 μ) del meteorito Allende en el ESEM: a) Imagen de CL pancromática, la parte central oscura es de Carbono, b) Mapping por EDS de las porciones carbonosas, c) BSE d) análisis por EDS y e) espectros de CL.

Para hacer medidas comparativas se tomaron espectros de Catodoluminiscencia en las masas carbonosas del meteorito Allende y en muestras estándar de grafito, naftaleno, bisfenol A, elaterita y ámbar, medidos en las mismas condiciones analíticas dentro de la cámara del ESEM (Fig. 2.21).

El espectro de CL en la materia carbonosa de meteorito Allende presenta el pico principal a 325 nm asignado al grafito con orientación cristalográfica en el plano (010) (Kostova *et al.*, 2012). Además, la sonda de CL registró espectros complejos, uno de ellos con máximo en 370 nm (Fig. 2.21, Allende-punto-3) que podrían corresponder con moléculas de naftaleno en el meteorito Allende (Murae, 1999). Por esta razón, se tomó como patrón de naftaleno (Fig. 2.21 naftaleno) cuyos picos de CL alcanzan su punto máximo a 370 nm. Se observa alguna coincidencia entre ellos a pesar de que el naftaleno del meteorito Allende se pueda estar destruyendo por metamorfismo natural, permaneciendo sólo los residuos sin sus anillos aromáticos (Kitajima *et al.*, 2002).

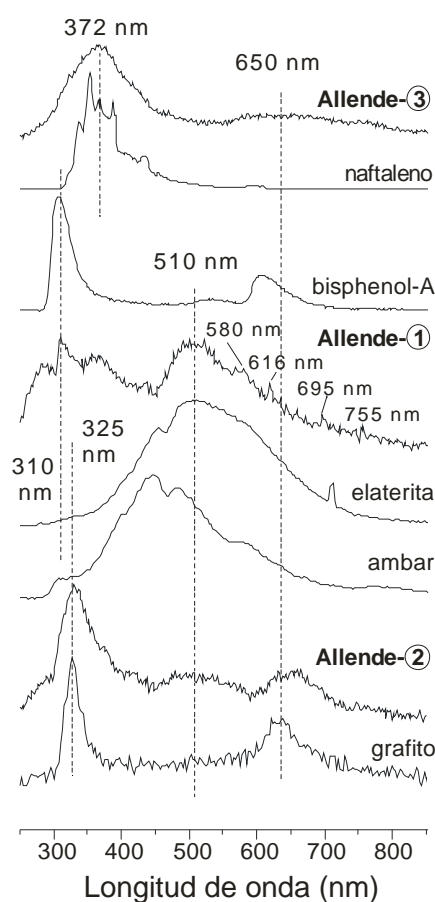


Fig. 2.21. Espectros de emisión por Catodoluminiscencia tomados en las masas carbonosas del meteorito Allende y estándares de grafito, naftaleno, bisfenol A, elaterita y ambar.

El espectro de CL del spot-1 de Allende es más difícil de explicar. Buscando características espectrales similares se detectó un pico principal a 310 nm claramente mostrado en el bisfenol A (Fig. 2.21 bisfenol A), en cuanto a su banda ancha alcanzó un

máximo de 370 nm, aproximadamente, lo que se puede atribuir también a la naftalina. Finalmente, otra banda ancha en 510 nm, con una pendiente progresiva que acaba en 700 nm, se encuentran de forma similar en materias como asfaltenos y terpenos, como elaterita natural y ámbar (Fig. 2.21). No se debe olvidar además que el espectro del spot-1 del meteorito Allende también presenta picos agudos más característicos de fases inorgánicas dopadas con tierras raras.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN) tiene tres encomiendas de trabajo diferentes: (i) investigación científica competitiva, (ii) exposiciones y programas públicos y (iii) gestión de una importante colección de especímenes naturales. El MNCN es un centro pionero en nuestro país en investigación sobre patrimonio natural y en divulgación de su conocimiento.

Las muestras de condritas estudiadas en esta Tesis Doctoral proceden, en su mayoría, de la colección de meteoritos históricos del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN), que alcanza en el día de hoy los 340 especímenes. Las condritas son meteoritos rocosos no diferenciados que no han sufrido procesos de fusión o de diferenciación en los asteroides de los que proceden representando el 85% de los meteoritos caídos a la Tierra (Grossman, 1988). Se caracterizan por contener elementos en proporciones similares a las del Sol y suelen contener unas esferas llamadas cóndrulos. Su conocimiento aporta claves importantes para comprender el origen y la edad del Sistema Solar, así como la síntesis de compuestos orgánicos, el origen de la vida o la presencia de agua en la Tierra.

Una de las características más importantes de las condritas, obviamente, es la presencia de cóndrulos o esferas sub-milimétricas formadas por distintos minerales. Las condritas están compuestas, mayoritariamente, por silicatos, carbonatos, fosfatos, óxidos y elementos nativos o aleaciones de hierro y níquel, es decir, por minerales muy variados pero que mantienen proporciones y composiciones relativamente constantes por lo que son excelentes muestras de referencia para la calibración de equipos. De hecho, las condritas siempre han sido los mejores patrones para analizar composiciones químicas de rocas en Petrología; por este motivo, su estudio en los laboratorios del MNCN constituye cimientos analíticos para futuros análisis de rocas y minerales.

Haciendo un estudio comparativo de los pesos de los meteoritos del MNCN a lo largo de los diferentes catálogos publicados en el siglo XX, desde que se adquirieron hasta el día de hoy, se observa el sorprendente resultado de una gran pérdida de peso y número en los mismos. Esto es debido a que las técnicas empleadas para su estudio, en el pasado, eran técnicas no adecuadas para este tipo de material, ya que para posibilitar su estudio, era necesario, sacrificar parte de la muestra, no recuperable tras el análisis.

Con la evolución de la tecnología, los Museos Nacionales de Ciencias Naturales poco a poco se van equipando con de modernas técnicas No destructivas para estudiar de forma conservativa este tipo de material extraterrestre, cualquier otro de las colecciones inventariadas de la institución y muestras de estudio ajenas, como artefactos arqueológicos o pruebas judiciales donde su íntegra preservación es un asunto crucial.

La mayoría de los equipos que se han usado en esta Tesis Doctoral pertenecen al Laboratorio de Técnicas No Destructivas del MNCN-CSIC. La combinación de técnicas no destructivas, como espectroscopia Raman y otras espectroscopias acopladas a microscopios electrónicos de barrido con grandes cámaras ambientales (ESEM) permite analizar meteoritos históricos de forma no destructiva, obteniendo imágenes de alta resolución y análisis químicos elementales por energías dispersivas de rayos X de micro-granos minerales. También pueden registrar espectros de catodoluminiscencia de alta sensibilidad e imágenes mono- y pan- cromáticas de catodoluminiscencia. Los espectros Raman proporcionan una información molecular adicional que permite identificar fases mineralógicas de granos microscópicos mediante búsquedas automáticas comparativas de espectros. Otros tipos de análisis no destructivos complementarios, como difracción de rayos X sobre superficie plana, microsonda electrónica multicanal (EPMA), microsonda de carrusel mecánico de cristales analizadores (WDS) pueden ser aplicadas con éxito sólo en los casos de disponer de especímenes con escasos centímetros, previamente cortados para analizar el interior del meteorito evitando su corteza de fusión. La tomografía computerizada de rayos X (CT-SCAN) también es una técnica no destructiva de análisis de superficies y de densidades internas para estudio de meteoritos históricos. Los resultados experimentales realizados, principalmente, sobre condritas del propio MNCN amplían significativamente los conocimientos previos de estos materiales publicados en la bibliografía que fueron realizados hace tiempo por técnicas destructivas (por ejemplo, Casanova et al, 1990).

Los estudios se iniciaron con el artículo *Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales* por García Guinea J., Martín Escorza C., Fernández Hernán, M., Sánchez Muñoz, L., Correcher, V., Sánchez Chillón, B. y **Tormo, L.** publicado en 2006, en la revista *Estudios Geológicos* 62, 11-30, en el que se hace una revisión sobre los meteoritos españoles del MNCN elaborado como homenaje a la investigadora del CSIC María Dolores Soria, del propio museo, fallecida entonces en un accidente de

tráfico. Reúne muchos datos históricos sobre meteoritos españoles que fueron recopilados pacientemente por los autores en años precedentes. También incluye un resumen de la información disponible en ese momento sobre el meteorito de Villalbeto de la Peña (Palencia, 4 enero 2004), tanto de la publicada previamente como otra parte reservada inédita relativa a análisis originales por microscopía electrónica ambiental de barrido (ESEM), nuevos testimonios de su localización, así como observaciones de campo inéditas, con algunas fotografías del meteorito.

En la investigación del meteorito de Villalbeto de la Peña (Palencia) se pone de manifiesto la homogeneidad composicional de los silicatos máficos, la presencia de granos de plagioclasa de 50- μm y las texturas de recristalización hacen que sea clasificado como tipo petrológico 6. La presencia de texturas mosaico y los juegos de fracturas paralelas en los cristales de olivino muestran que la roca ha sufrido un episodio de choque S4 (Stöffler et al. 1991). La plagioclasa de Villalbeto de la Peña ($\text{Ab}_{69.2} \text{Or}_{7.3}$) difiere de la composición principal de las condritas equilibradas L ($\text{Ab}_{84.2} \text{Or}_{5.6}$) (Van Schmus et al. 1968) con menores proporciones de Na_2O y enriquecimientos en K_2O ; esta diferencia composicional puede explicarse por volatilización de choque en la plagioclasa sódica (Rubin, 1985). Las concentraciones y composiciones isotópicas de He, Ne, and Ar sugieren una edad 48 ± 5 Ma por exposición media a los rayos cósmicos. Existen otras condritas con edades cósmicas de 48 Ma, pero la mayoría son de unos 40 Ma y 28 Ma (Llorca *et al.*, 2005). Los contenidos en ^{40}Ar son bajos y corresponden a edades por retenciones de gas K-Ar cercanas a los 700 Ma. Los bajos contenidos en ^4He y ^{40}Ar podrían ser explicados por pérdidas de gases con calentamiento del asteroide antes de la eclosión. Durante la transferencia del asteroide hacia la Tierra no se habrían producido más calentamiento o pérdida de gases como lo demuestra una edad cósmica normal de ^3He . El contenido de ^{36}Ar atrapado es característico de condritas de tipo 6 (Llorca *et al.*, 2005).

La condrita L6 Madrid 1896 fue estudiada por todas las técnicas presentes en el laboratorio de Técnicas No Destructivas, en el artículo *Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896* de García-Guinea, J., **Tormo, L.**, Rubio Ordoñez, A., García-Moreno, O. publicado en 2013 en la revista *Talanta*, 114, 152-159. En este trabajo se describe como la observación realizada bajo ESEM de estructuras muy finas de hierro rellenando fisuras del meteorito Madrid, por

lo general están formadas a muy alta temperatura con posterior enfriamiento rápido. En cuanto al contenido de sulfuro de hierro detectado en los vidrios silicatados de las venas de choque en el meteorito es más ricos en azufre si se compara con la composición media mayor de una condrita de tipo L estándar que tiene una incorporación preferencial mayor de este elemento en la masa fundida.

En las condritas con niveles más elevados de choque, tales como el caso de Madrid-L6, se observan gotas de masa fundida de Fe-Ni metal y troilita (FeS) cuya composición y abundancia corresponden a los máximos estados de choque., donde la abundancia de otras características inducidas por el impacto, tales como la presencia de kamacita policristalina y cizallada, gotas de troilita, troilita policristalina y venas polimineraleas fundidas sirven como criterios texturales para establecer las condiciones de estos máximos de choque. Todas estas características sirven para catalogar los choques de condritas de tipo L (Dodd y Jarosewich, 1979; Afiattalab y Wasson, 1980.; Bennett y McSween, 1996; Bischoff, 2001a,b) así como para la cuantificación de temperaturas máximas y mínimas que tuvieron lugar durante el metamorfismo de choque. El vidrio silicatado se enriquece en Si, Al, Ca y Na, mostrando incorporaciones preferenciales de plagioclasa en la masa fundida debido al bajo punto de fusión característico de los feldespatos sódicos. El alto contenido de azufre presente en la matriz de silicato junto con troilita y kamacita policristalinas, podría explicarse por la rápida cinética característica de las reacciones metal-sulfuro. Los enfriamientos bruscos producen cambios texturales de los granos de metal y de troilita, además de modificaciones durante el metamorfismo posterior al impacto en las venas de choque, mientras que la lentitud de las reacciones silicatadas, hace que éstos sean sólo parcialmente recocidos, salvo en los eventos de impacto más elevados.

La condrita L6 Madrid 1896 es un meteorito compuesto fundamentalmente por minerales no metálicos con un metamorfismo de impacto moderado que se puede apreciar por detalles petrográficos y químicos en las fisuras. Esta condrita muestra fisuras con elementos de fusión de tamaños correspondientes entre 0,02 mm y 0,08 mm de ancho con un 65% de brechas con fragmentos de forsterita observables en los límites de detección de los microscopios electrónicos. Estas zonas fundidas en las fisuras se formaron a elevadas presiones y temperaturas en unas condiciones de impacto de choque dinámicas que generaron glóbulos de metal Fe-Ni y sulfuro de hierro esférico,

Ambiental, realizando mappings de las regiones carbonosas para detectar el carbono y asignarle un color diferencial. Posteriormente, se analizó por CL, obteniendo una imagen pancromática de la zona deseada que manifiesta menor luminiscencia, además se tomó un espectro de CL de cada una de las zonas carbonosas analizadas previamente con EDS (Fig. 2.20).

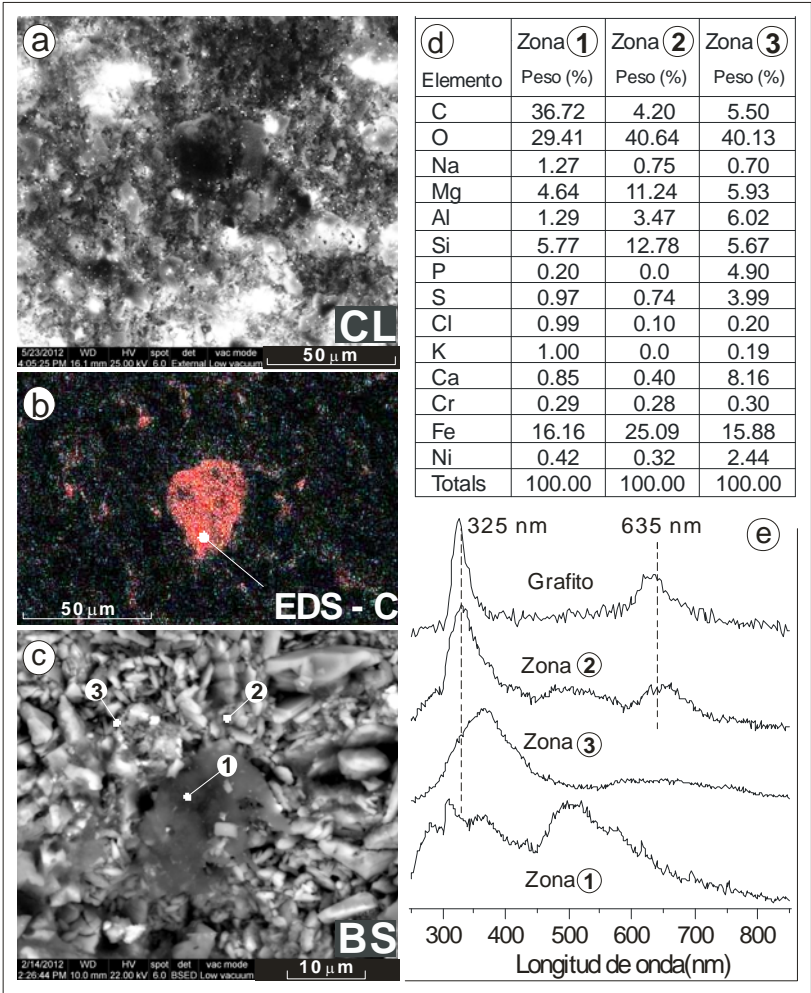


Fig. 2.20. Análisis no destructivos de masas ricas en carbono (tamaño entre 5 y 20 μ) del meteorito Allende en el ESEM: a) Imagen de CL pancromática, la parte central oscura es de Carbono, b) Mapping por EDS de las porciones carbonosas, c) BSE d) análisis por EDS y e) espectros de CL.

Para hacer medidas comparativas se tomaron espectros de Catodoluminiscencia en las masas carbonosas del meteorito Allende y en muestras estándar de grafito, naftaleno, bisfenol A, elaterita y ámbar, medidos en las mismas condiciones analíticas dentro de la cámara del ESEM (Fig. 2.21).

Tormo, J.L., Crespo Feo, Elena, Ruiz Pérez, Javier, Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel, publicado en 2009 en la AIP Conference proceedings, 1163 (141). ISSN 0094-243X, permite realizar un estudio de los feldespatos. Los contenidos de las plagioclasas sódicas se correlacionan con las temperaturas inferidas de los estados estructurales. Esta correlación sugiere que plagioclase sódica se ha formado por procesos de equilibrio de los elementos alcalinos en metamorfismo progradante, es decir, durante procesos de calentamiento. Los resultados experimentales demuestran composiciones metaestables de K-Ca-Na proporcionales cuya representación en un diagrama triangular las sitúa en el centro del triángulo y podrían corresponder a maskelenitas parcialmente amorfas, junto con otras especies analizadas más cristalinas de plagioclase, como por ejemplo, bytownita, albita u oligoclase. La fase amorfa de maskelenita se pudo observar por espectroscopia Raman, principalmente en las fisuras de plagioclase previamente analizadas en el microscopio ESEM.

Las mismas técnicas se aplicaron también al estudio de feldespatos en el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) en el artículo Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Brecciated Backscattered Electron Images, Rubio-Ordoñez, A., Cardenas, V., Rodriguez-Terente, L., **Tormo, L.** y Garcia-Guinea, J., correspondiente al año 2012, en la revista Spectroscopy Letters 45, 135-140. Los análisis demostraron que el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) ha ido cambiando de adscripción con el tiempo de acuerdo con las nuevas actualizaciones sobre criterios de clasificación de condritas.

Está formado por $60 \pm 5\%$ volumen de clastos de condritas de tipo H6 (Williams *et al.*, 2000) con algunos fragmentos de condritas de tipo H5, con un 5% de matriz microclástica. Se compone de dos clastos principales con mesostasis clásticas de feldespatos ($An_{13}Ab_{80}Or_6$). Todos los componentes aparecen afectados por una fracturación intensa, rellena de taenita-kamacita y troilita. Además, hay evidencias de procesos de fusión y la reabsorción de olivino, plagioclase y piroxeno por fundidos de Fe-Ni. Estos datos apuntan hacia dos etapas en el sistema de fracturación y los procesos de acreción gravitacionales del cuerpo parental. Las diferencias en sus características y sus grados de enfriamiento están de acuerdo con las estructuras primarias de los cuerpos parentales fragmentados.

Otra aplicación muy importante de estas técnicas de luminiscencia No destructivas, es el estudio de los vidrios. Este material es bastante complicado en su estudio, pasando desapercibidas muchas de sus diferencias de génesis y transformación, en el caso de realizarlo con técnicas no lumínicas.

En el artículo Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia, de Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., **Tormo, L.**, García-Guinea, J. publicado en 2012 en la revista Spectroscopy Letters 45, 135-140, se hace un estudio de los vidrios maskeleníticos del meteorito de Cangas de Onís (Asturias) ya que, como se ha dicho antes, muestra dos grandes clastos con mesostasis clásticas de feldespatos ($\text{An}_{13}\text{Ab}_{80}\text{Or}_6$). Los vidrios maskeleníticos del meteorito de Cangas de Onís se formaron a partir de plagioclasas fundidas durante un fuerte metamorfismo de choque. Los análisis químicos puntuales de EPMA y EDS indicaron ligeras variaciones en las relaciones Ab-An, con abundancia de MgO de hasta 2,8% para los fundidos más anortíticos. Los espectros de catodoluminiscencia de estos vidrios silicatados muestran pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 nm y 460 nm. Los resultados obtenidos por el EDS y CL sugieren la aparición de dos fundidos de composición similares. Estas fusiones pueden estar relacionadas con procesos secundarios de acumulación.

Además, se hizo otro estudio de este material en el meteorito de Villalbeto de la Peña (Palencia) que se plasmó en el artículo *The Villalbeto de la Peña Meteorite: Raman Spectroscopy and Cathodoluminescence of Feldspar* de García Guinea, Javier, Sánchez Muñoz, Luis, **Tormo, L.**, Crespo Feo, Elena, Ruiz Pérez, Javier, Martín Herrero, Álvaro Ignacio y Cremades Rodríguez, Ana Isabel de 2009 en AIP Conference proceedings, 1163 (141) donde se observa que la plagioclasa sódica se formó por procesos de equilibrio de los elementos alcalinos en metamorfismo progradante, es decir, durante procesos de calentamiento.

Los análisis de vidrios maskeleníticos muestran composiciones metaestables de K-Ca-Na proporcionales sugiriendo que corresponden a maskelenitas parcialmente amorfas (Chen y Goresy, 2000), junto con otras especies analizadas más cristalinas de plagioclasa, como por ejemplo, bytownita, albita u oligoclasa. La existencia de fase

amorfa maskelenita se confirmó mediante espectroscopía Raman, principalmente dentro de las fisuras de plagioclasa, previamente analizadas en el microscopio ESEM.

Durante la época en que se estudiaron los vidrios en el laboratorio se aprovechó la gran oportunidad de disponer de pumitas riolíticas o vidrios feldespatícos recién generados por el volcán submarino de la isla del Hierro, Canarias, España, para estudiarlos junto con patrones de algunos otros vidrios de composiciones parecidas y en el artículo *Pumice glasses quenched in the subsea volcanic eruption of “El Hierro”, Canary island (Spain)* de Javier García-Guinea, Ángel Fernández-Cortés, Cristina de Ignacio, Virgilio Correcher, Juan Rubio, Ángela Claro Moreno, **Laura Tormo**, del año 2013, enviado a la revista Journal of Non-Crystalline Solids, los análisis químicos indicaban un 70% en peso de SiO₂, 15% de Al₂O₃ y alrededor de 5% de Na₂O y K₂O lo que hacía pensar en un vidrio volcánico riolítico con una porosidad media de un 53%, que le permite flotar en el agua del mar. Los espectros fotoluminiscentes de pumitas de la isla del Hierro presentaban una banda 600-640 nm muy destacada que también coincidía con la obtención de calentar vidrios fundiendo feldespatos a elevadas temperaturas con diferentes tasas de calentamiento. Los experimentos se complementaron con medidas adicionales sobre otros aluminosilicatos con elementos alcalinos que demuestran que la banda PL a 600-640 nm disminuye con: (i) el tiempo, es decir, la relajación; (ii) el enfriamiento progresivo; (iii) la escasez de elementos alcalinos; (iv) el ataque ácido y, (v) la estructura cristalina.

El enfriamiento lento de aluminosilicatos de Na-K por debajo de 600°C proporciona el tiempo suficiente para facilitar la auto-difusión atómica de Na⁺, K⁺ y H⁺ entre las lamelas de exsolución de feldespatos potásico y sódico. Sin embargo, los enfriamientos rápidos (quenching) mantienen la energía elástica debido a la tensión residual, sobre todo en la zona de iones alcalinos, de modo que estos iones tienden a migrar hacia las interfases. Nuevos recocidos de vidrios introducían variaciones de energía elásticas situadas en los enlaces Na-O y K-O, junto a la variación en las frecuencias asociadas a los modos de vibración de los iones sodio vinculados a un fuerte desplazamiento de protones e hidroxilos acoplados al sistema de vidrio.

La Catodoluminiscencia y la espectrometría Raman han demostrado ser técnicas No destructivas muy determinantes en el estudio de fosfatos, concretamente, en el artículo

Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896 de García-Guinea, J., **Tormo, L.**, Rubio Ordoñez, A. y García-Moreno, O. publicado en 2013 en la revista *Talanta*, 114, 152-159, se constata que la condrita L6 Madrid 1896, es un meteorito compuesto fundamentalmente por minerales no metálicos con un metamorfismo de impacto moderado. Además de los minerales característicos de las condritas L6 antes citados, esta condrita presenta también fosfatos cálcicos con picos de catodoluminiscencia estrechos y bien marcados propios de merrillitas, es decir, picos de CL estrechos a 500, 590, 622 y 666 nm. Este trabajo se ha centrado mucho más en las venas de choque y en las técnicas no destructivas que en los propios fosfatos.

Además, las condritas mejicanas traídas al MNCN temporalmente permiten ampliar el estudio de fosfatos. De esta manera, en el artículo *Spectra Luminescence of Extraterrestrial Calcium Phosphates in Mexican Chondrites* de Aldave, Leticia Alba; Guinea, Javier García y **Tormo, Laura** publicado en *Spectroscopy Letters*, vol. 44, 7-8, 574-579 de 2011, se estudiaron química y molecularmente los fosfatos cálcicos en las secciones pulidas de condritas mejicanas. Bajo espectroscopia Raman se pudo caracterizar bien merrillita, $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$, y cloroapatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ en los cuatro meteoritos mejicanos analizados, pero no otros fosfatos cálcicos anhidros diferentes. Los mismos puntos se analizaron químicamente por EDS-ESEM para contrastar los datos moleculares con la información química.

Los fosfatos cálcicos contenían también Na_2O (~2,5%), MgO (~6%) lo que apunta claramente a la presencia de merrillita junto con algo de inevitable contaminación de olivino (Mg,FeSiO_4), troilita (Fe_2S) y cantidades accesorias de cromita. También se localizaron microcristales merrillita y cloroapatito en las mesostasis y en las venas de choque. Las merrillitas muestran grandes bandas de emisión Raman a 958(3) y 973(1) cm^{-1} mientras que las áreas de cloroapatito sólo mostraban la banda en 958(3) cm^{-1} . Estas bandas de espectroscopia Raman están asociadas con el modo de estiramiento simétrico ν_1 de $(\text{PO}_4)^{3-}$, mientras que en región de longitudes de onda inferiores alcanzaron un máximo de 437(4) cm^{-1} lo que también indica la existencia de merrillita. En otras condritas, por ejemplo en el denominado Nuevo Mercurio-c se pudo detectar por espectroscopia Raman, fases de fosfatos cálcicos, anhidros como merrillita o materiales hidratados como cloroapatito o hidroxiapatito asociada a las áreas hidratadas y/o metasomatizadas.

La imagen de CL pancromática manifiesta la presencia de los minerales más catodoluminiscentes como plagioclasa (albita-oligoclasa) y merrillita. Las demás fases minerales troilita (Fe_2S), olivino (Mg,FeSiO_4), cromita (FeCr_2O_4) y kamacita (FeNi), no son luminiscentes por sus altos contenidos en hierro, es decir, ya que este elemento es un fuerte depresor de luminiscencia. En algunas áreas de las imágenes de CL pancromática se aprecian muy bien zonas blancas muy luminiscentes de plagioclasas; es una técnica muy útil para delimitar estas fases que ocupan los espacios inter-granulares de otros minerales menos luminiscentes describiendo formas sigmoideas que se atribuyen a plagioclasas como materiales fundentes, o de puntos de fusión más bajos. Por el contrario, en el caso de la merrillita se trata de cristales más grandes con menos emisiones de CL.

Mediante la sonda química EDS se analizó cromita, que teóricamente es FeCr_2O_4 , pero que en estas condritas tiene 6% de MgO , Al_2O_3 5%, 2% de TiO_2 y 1% de MnO . El espectro de CL de la merrillita del meteorito Nuevo Mercurio muestra picos espectrales a 328, 366, 381, 430, 453, 472, 500, 562, 588, 620, 642, 665 y 764 nm. Los espectros CL de los fosfatos cálcicos analizados en las condritas mejicanas muestran dos patrones diferentes de perfiles que podrían ser asignados a merrillita y a clorohidroxiapatito sobre la base de la EDS experimental y los análisis de microRaman. Las tierras raras son activadores de luminiscencia cuando se encuentran en posiciones estructurales de calcio insertos en la red cristalina del apatito. Los análisis ofrecen cuatro espectros de merrillita muy similares entre sí a pesar de que proceden de cuatro meteoritos mejicanos diferentes. También se incluye un espectro CL de una monacita-(Ce) terrestre, de fórmula $(\text{Ce, La, Nd})\text{PO}_4$, recogida en la cueva de Castañar de Ibor (Cáceres, España).

Claramente, se observan fuertes similitudes, así (i) Los espectros CL de apatito correspondientes a Cuarta Parte y Nuevo Mercurio-c son muy similares, y muy probablemente debidos a historias planetarias genéticas análogas, (ii) seleccionando un apatito terrestre de la base de datos correspondiente a espectros de CL existen parecidos con una masa de apatito de grano fino hidrotermal de color blanco de Puebla de los Infantes (Toledo), la región espectral de mayor longitud de onda puede ser fácilmente explicada por la asignación del pico máximo a iones Mn^{2+} como activadores en posiciones estructurales de Ca^{2+} , (iii) se seleccionó dentina biológica muy pura, hidroxiapatito puro, sin trazas de tierras raras y con muy baja cantidad de colágeno

biológico que es luminiscente, con muy escaso efecto estructural del pico del Mn^{2+} en la región del espectro UV-azul y se comprobó que era muy similar, (iv) se eligió una brasilianita sin Ca^{2+} y con espectros sin emisiones en el rojo-IR, ya que corresponde a fosfato sodicoaluminico sin calcio. En este último caso, la región UV-azul se adapta mejor a los espectros de CL de apatitos meteoríticos, probablemente porque tienen aluminio y sodio y algunos defectos intrínsecos de luminiscencia se pueden formar en ambas estructuras de fosfato. Sin embargo, la presencia química de silicio podría explicar los defectos de oxígeno adicionales en redes de silicato (v) estos "apatitos" no muestran evidencias espectrales CL de tierras raras como son los patrones internacionales de Durango y Jumilla (España) también analizados en el equipo CL del MNCN.

Merrillita y apatito se distinguen fácilmente por las técnicas utilizadas tales como Raman, CL y análisis químicos EDS. Los modelos de los espectros CL en los fosfatos de calcio extraterrestres analizados en condritas mejicanas son similares entre sí y diferentes en comparación con los análogos terrestres. Estas similitudes entre sí apuntan a historias planetarias genéticas análogas y a composiciones equivalentes. No se ha podido seleccionar el mismo espectro CL en más de un centenar de apatitos terrestres analizados. En cuanto a los espectros CL de granos de merrillita extraterrestre son más similares a las del mineral terrestre monacita-(Ce). Las condiciones genéticas extraterrestres especiales de los fosfatos de calcio distinguen estos materiales de los observados en la brasilianita, puesto que proporciona impurezas químicas exóticas, como el caso del aluminio y sodio en presencia de estructuras Ca-PO_4 generadoras de espectros CL similares en la región estructural, es decir, emisión UV-azul, a los observados en la brasilianita.

En el meteorito de Cangas de Onís (Asturias) se estudiaron dos tipos de fosfatos bien diferenciados por las técnicas de Catodoluminiscencia y Raman, en el artículo *Backscattered Electron Images, Cathodoluminescence, and Raman Spectroscopy Study of Phosphates and Maskelynite from the H6 Cangas de Onís Regolith Breccia* de Rubio-Ordoñez, A., Cardenes, V., Rodriguez-Terente, L., **Tormo, L.** y García-Guinea, J., de 2012, en la revista *Spectroscopy Letters* 45, 135-140. Esta condrita incluye cristales euhédricos de fosfatos cálcicos, bastante comunes en las matrices clásticas de condritas ordinarias. Los análisis químicos son claramente diferentes para diversas zonas del

meteorito, con un contenido mayor de elementos de tierras raras en la merrillita que en el cloroapatito.

La catodoluminiscencia mostró espectros muy diferentes para ambos casos, así la merrillita con varios picos de intensidad variable se relacionó con la abundancia de REE. Por otra parte, la espectroscopia Raman también indicó variaciones sustanciales de los espectros obtenidos para ambos fosfatos cálcicos, aunque tienen una morfología común que se caracteriza por sus picos distintivos para el grupo PO_4 en el intervalo de 460 a 520 cm^{-1} , en el pico de intensidad máxima a 1450 cm^{-1} y un tercero de intensidad secundaria a 1900 cm^{-1} . El espectro de la merrillita es muy complejo, probablemente debido a la presencia de los elementos de tierras raras en su estructura, y parcialmente coincidentes con las bandas espectrales de la monacita. No se observaron picos del grupo hidroxilo, señalando al carácter anhidro de ambos fosfatos.

Un material muy emblemático y poco estudiado por técnicas no destructivas, son los carbones. La espectroscopia Raman fue muy útil en el artículo *Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence* de Irena Kostova, **Laura Tormo**, Elena Crespo-Feo y Javier García-Guinea publicado en 2012 en *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 91, 67–74.

Esta espectroscopia, por esta razón, se empleó para determinar la madurez de nueve carbones bastante diferentes ya que es una técnica que presenta las siguientes ventajas para estudio de materiales carbonosos: (i) medidas rápidas a escala micrométrica, que requieren una pequeña cantidad de material, (ii) no precisa pre-tratamientos de tipo químico o mecánico, (iii) proporciona datos espectrales y moleculares espacialmente resueltos y muy útiles. Los nueve carbones fueron seleccionados de la colección de rocas históricas del propio MNCN de Madrid, con los siguientes siglados y características: A2 Hartita ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}$) de Gloggnitz (Viena, Austria), A3 Lignito de Viena, GB1 carbón-lignito de Cardiff (UK), GB3 Elaterita (Bitumen) de Derbyshire (UK), CS2 Lignito de Bohemia (Rep. Checa), NL1 turba de Ámsterdam, SU1 Shungite (C_{60}) de Olensk, Gon, Rusia, USA1 antracita de Pennsylvania, TR1 antracita de Armenia (Turquía). La longitud de onda de excitación seleccionada fue 532 nm ya que proporcionaba mejores resultados que las fuentes de láser rojo para estudiar las bandas Raman G y D, relativa a materiales carbonosos. Los parámetros medidos fueron:

anchura de la banda D (FWHMD), relación de las intensidades de los picos de las bandas D y G (ID / IG), relación normalizada de la banda de intensidades integradas en AD / $[AD + AG]$ y la anchura de la G-banda (FWHM-G). Estos parámetros deben ser considerados con precaución ya que los materiales carbonosos están mal ordenados y la determinación característica de la longitud del dominio coherente (L_a) con ID / IG no es adecuada.

Las muestras de lignitos A2 y A3 Hartita de Viena muestran las mayores emisiones Raman superando las 25.000 unidades arbitrarias fotónicas y las posiciones espectrales. Los valores de los parámetros ID / IG en ambas muestras carbonosas fueron 0.819 y 0.660 para la banda G, mientras que los del grafito fueron más elevados respecto a la banda D. El carbón galés de Cardiff mostraba emisiones Raman de baja intensidad, es decir, 10.000 u.a. Las antracitas de Pennsylvania y de Armenia con espectros Raman muy diferentes tienen una banda G independiente sin embargo sus bandas D aparecen muy reducidas. La shungita rusa mostraba un espectro Raman complejo con los siguientes parámetros: D 1292 cm^{-1} , G 1586 cm^{-1} , ID / IG 2.021, FWHM-D 104,52 cm^{-1} , FWHM-G 54.41 cm^{-1} , AD / $[AD + AG]$ 0.797. Se confirmó que la luminiscencia aparece asociada a los minerales accesorios de los carbones y a los hidrocarburos aromáticos polinucleares. Esta emisión luminiscente de bandas anchas relacionada con hidrocarburos aromáticos polinucleares es muy diferente de la observada en el diamante o en grafito. Se pudo observar lo siguiente: (i) Los diamantes mostraban una luminiscencia de banda ancha característica con máximos en la región 827 a 496 nm y centrados hacia los ~620 nm. Las transiciones fotoluminescentes atribuidos a las líneas fonónicas cero de los centros de nitrógeno detectados a 637,45 y 575,6 nm, podrían ser debidas a la interacción electrón-red de los centros de nitrógeno, (ii) las muestras de grafito pueden exhibir una luminiscencia de banda ancha visible relacionada con las variaciones en la diferencia de energía de las agrupaciones de carbono sp^2 individuales debido a sus diferencias en tamaños y/o formas. Otros componentes, como asfaltenos y piridinas podrían contribuir a una fuerte reducción de las emisiones de luminiscencia.

En cuanto a las impurezas de silicato accesorias, podrían ser responsables de la señal UV-azul a 325 nm de emisión de luminiscencia principal general de carbones, ya que este último contiene dos componentes importantes: grupos silicato e hidroxilos. Anteriormente (Garcia-Guinea et al., 2007) se demostró que el pico 340 nm de emisión

CL en tectosilicatos se asociaba a defectos de stress Si—O. Algo similar podría ocurrir con los enlaces C—O y las emisiones catodoluminiscentes en el región espectral azul. Se observó una emisión a 335 nm, similar a las típicas Si—O acompañada de un hombro a 325 nm de sílice C-dopado, sintetizado por un proceso de sol-gel con tetra-orto-silano como precursor y glucosa como fuente de carbono, seguido de tratamiento térmico a temperaturas desde 400 hasta 900°C en aire y N₂.

Se comprobó la intensa radiación ultravioleta y fotoluminiscencia a temperatura ambiente verde (PL) en los picos 335, 370 y 500 nm, lo que explica que la emisión 335 nm se originó a partir de centros de oxígeno. La emisión de 370 nm puede estar asociada con complejos Si--O--C. La banda a 500 nm fue observada en hidrocarburos vinculados a sílice y producidos por descomposición de glucosa. Los picos de PL a 370 y 500 nm desaparecieron cuando la muestra se calentó por encima de los 600°C en aire, lo que indica la descomposición de los centros emisores de luz del material. Se detectó una emisión a 325 nm en todos los carbones que contienen silicio, pero no en grafito ni diamante analizado por CL. El pico de CL rojo observado a 710 nm, también se reconocía en madera, marfil y otros materiales carbonosos, por ejemplo, las muestras de carbones de Holanda, Chequia y Austria (NL1, CS2 y A3), se correlacionaron con grupos de hidrocarburos existentes en la clorofila o lignina.

El carbono es un elemento muy buscado y estudiado en meteorito, por ser el precursor de la vida en la tierra, así en *Strong Calcite-Like Spectra Cathodoluminescence Emission from Allende Meteorite CAI Phases* de Javier García-Guinea, **Laura Tormo**, Oscar Azumendi, Javier Ruiz y Virgilio Correcher publicado en Spectroscopy Letters, 44:7-8, 516-520 en 2011 se estudiaron las inclusiones CAI (Carbon Aluminium Inclusions), del meteorito condrítico Allende

El trabajo analizó espectros CL espacial y espectralmente resueltos bajo óptica electrónica de minerales existentes en inclusiones C.A.I. del meteorito condrítico Allende. Las medidas espectrales de CL utilizando detectores CCD de alta sensibilidad junto con la elevada eficiencia cuántica del sistema de acoplamiento del MonoCL3 y la gran sensibilidad luminiscente intrínseca de los minerales de las CAIS de la condrita Allende produjeron emisiones espectrales que superaron las 450.000 unidades arbitrarias fotónicas.

Se comprobó que esta elevada intensidad de las emisiones de CL mantenía bastante uniformidad de curvas CL espectrales a lo largo de las diferentes fases CAI identificadas *in situ* por la sonda de electrones retrodispersados (BS) y los análisis químico-elementales de EDS. Los espectros CL de las fases CAI Allende mostraban formas muy similares a las de patrones de mármol de Macael (Almería) y piedra caliza terrestre de las paredes de la cueva de Altamira (Cantabria). Todas las emisiones CL de la región espectral del azul se atribuyen a defectos cristalinos de oxígeno, por ejemplo de tipo NBOHCn (Non-Bridging Oxygen Hole Centres) y otros tipos de defectos de oxígeno en la red de la calcita. Normalmente, en calizas hidratadas sedimentarias erosionadas o mármoles, los grupos hidroxilos funcionan como precursores de defectos de oxígeno, por ejemplo, enlaces C-O o Ca-O vinculados a las superficies que favorecen grandes concentraciones de defectos como impurezas en los límites de grano y en grietas, muy similar al caso de los ópalos.

Hay dos hechos que apoyan esta teoría: en primer lugar, el comportamiento general de los materiales aislantes sin activadores potentes añadidos mostrando emisiones de luminiscencia en la región UV del espectro bajo estrés criogénico (García-Guinea *et al.*, 2007). En segundo lugar, se ha comprobado que los enterramientos de mármol durante tiempos prolongados, suben la región UV de los espectros de fotoluminiscencia medidos en sus superficies y que la acidez del suelo, pH inferiores a seis, es un factor crítico que se corresponde con la ausencia total de la emisión azul-verde (380-530 nm). Esta realidad es compatible con el modelo ya que al eliminar los grupos hidroxilo se convierten en precursores de defectos de oxígeno originando acidez mayor en la superficie de la calcita.

Respecto a los espectros catodoluminiscentes del CAI Allende se propone un modelo teórico similar, asumiendo las siguientes características: (i) más estrés, es decir, más intensidad de CL, (ii) menos grupos (OH⁻), es decir, origen geológico endógeno sin intemperismos posteriores añadidos; (iii) no hay detección clara de los cristales de calcita descritos en trabajos anteriores como una fase secundaria junto con vidrio silicatado; (iv) enlaces Ca-O vinculados a las superficies de Ca-Al-Inclusión C-O; (v) cationes divalentes de sustitución, es decir, Mn²⁺, Fe²⁺ en las posiciones estructurales cristalográficas de Ca²⁺, (vi) la existencia de cantidades variables de carbono detectados por EDS-ESEM y (vii) la existencia de importantes cantidades de calcio

elemental detectadas por el EDS. Este modelo predice la existencia de estrés cristalino y de posibles micro-maclas no identificadas de calcita en las fases de CAI.

Finalmente, en este mismo meteorito, mundialmente muy analizado por su origen anterior a la formación del Sistema Solar, se estudiaron inclusiones de carbono. En el trabajo *Spatially-Resolved Cathodoluminescence Spectra Characterization of Extraterrestrial Carbonaceous Compounds in Allende Meteorite* de **Laura Tormo**, Javier Garcia-Guinea, Gonzalo Almendros y Elena Crespo-Feo, manuscrito enviado a Mini-Reviews in Organic Chemistry en 2013. El origen de la emisión principal azul CL a 325 nm no es un hecho claro, si no que ha sido discutido en muestras de carbón y grafito asociados a impurezas de silicatos como potenciales responsables del pico de luminiscencia a 325 nm y atribuidos a defectos de oxígeno ($\equiv \text{Si-O} \bullet$), probablemente generados a partir de especies precursoras Si-O-C también vinculados a defectos $\equiv \text{Si-O} \bullet$ y a átomos de carbono.

Esta hipótesis se podría aplicar al caso del grafito del meteorito Allende, ya que sus compuestos carbonosos están rodeados por silicatos. Existe una segunda banda de CL, que alcanzó un máximo hacia los 650 nm que también fue observada en grafito terrestre patrón y podría estar relacionada con defectos intrínsecos asociados a la propia red del grafito. Además, tampoco hay que olvidar otros artefactos experimentales ajenos que también producen defectos físicos, tales como la implantación iónica de N_2 del medio ambiente en la cámara de ESEM, durante el bombardeo del haz de electrones.

Muchos espectros CL de la materia carbonosa del meteorito Allende tienen el pico principal a 325 nm que, además, puede corresponder a grafito con orientación cristalográfica lo largo del plano (010), la sonda CL registró ocasionalmente otros espectros complejos con máximos hacia los 370 nm. Asumiendo la existencia de moléculas de naftaleno degradado en el meteorito Allende, se analizaron espectros de CL en muestras estándar de naftaleno con picos bien definidos para compararlos con los espectros de CL en Allende. Existen coincidencias entre ellos a pesar de que el naftaleno Allende inicial sufrió un metamorfismo natural, permaneciendo sólo residuos sin sus anillos aromáticos característicos. Buscando explicaciones a otros detalles de los espectros CL de materiales carbonosos del meteorito Allende se encontró un pico principal a 310 nm claramente mejor desarrollado en patrones de bisfenol A, también

medidos por CL en las mismas condiciones analíticas, sin embargo, es visto de las emisiones de los espectros CL no coinciden bien.

En cuanto a la banda ancha que alcanzaba un máximo hacia 370 nm se puede atribuir también a naftalenos. Finalmente, la banda observada en espectros CL de carbonos en el meteorito Allende, alcanzó un máximo de 510 nm con una pendiente progresiva hasta 700 nm, similar a otros materiales con asfaltenos que incluyen terpenos como por ejemplo el carbón natural elaterita y el propio ámbar. El carbono de Allende y estos otros compuestos contienen hidrocarburos con los defectos intrínsecos responsables que producen amplias bandas de emisión CL.

Otro espectro experimental CL realizado sobre material carbonoso de Allende presenta picos agudos característicos de fases inorgánicas dopadas con tierras raras. Los pequeños picos hacia 616 nm y su hombrera derecha podrían estar asociados a oxidaciones superficiales del grafito incluyendo complejos de elementos de tierras raras, por ejemplo, a 5, Sm 3, Eu 1, Yb 3, Ce 11, Pr 2, Dy 3, Er 3, valores numéricos expresados en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

4. CONCLUSIONES

(1) SOBRE TECNICAS NO DESTRUCTIVAS APLICADAS A EJEMPLARES

DE MUSEOS.- La combinación de técnicas no destructivas, como espectroscopia Raman con otras espectroscopias acopladas a microscopios electrónicos de barrido con grandes cámaras ambientales (ESEM) permiten analizar meteoritos históricos y microgranos minerales de forma no destructiva, obteniendo imágenes de alta resolución y análisis químicos elementales por energías dispersivas de rayos X. También pueden registrar espectros de catodoluminiscencia de alta sensibilidad e imágenes mono- y panorámicas de catodoluminiscencia. Los espectros Raman proporcionan una información molecular que permite identificar fases mineralógicas de granos microscópicos mediante búsquedas automáticas comparativas de espectros. Otros tipos de análisis no destructivos complementarios, como difracción de rayos X sobre una superficie plana, microsonda electrónica multicanal (EPMA), microsonda de carrusel mecánico de cristales analizadores (WDS) pueden ser utilizadas con éxito sólo en los casos de disponer de especímenes con escasos centímetros, previamente cortados para analizar el interior del meteorito evitando su corteza de fusión. La tomografía computerizada de rayos X (CT-SCAN) también es una técnica no destructiva de análisis de superficies y de densidades internas muy aplicable a meteoritos históricos. Los resultados experimentales realizados principalmente sobre condritas del propio MNCN amplían significativamente los conocimientos previos de estas condritas publicados en la bibliografía y que se realizaron utilizando técnicas destructivas. La colección de meteoritos históricos del MNCN ha sufrido progresivas reducciones de peso a lo largo del tiempo por los diferentes estudios, cortes y extracciones efectuadas siempre con fines científicos y bienintencionados, pero ciertamente destructivos. Gracias a la aplicación de estas técnicas no destructivas en las condritas estudiadas, se ha llegado a algunas conclusiones analíticas que se describen a continuación.

(2) SOBRE ESTUDIOS RECIENTES DE METEORITOS HISTORICOS EN EL

MNCN.- En un trabajo de revisión sobre Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales se incluye una revisión histórica de los mismos junto con un resumen de los datos más importantes del meteorito de Villalbeto de la Peña porque

parte del grupo de trabajo (autores Laura Tormo y Javier Garcia Guinea) participaron activamente en los muestreos y análisis ESEM de fragmentos de este bólido del 4 de enero de 2004.

Fue un fenómeno geológico importante, estuvo acompañado de sonidos, de una estela persistente de 30 minutos y de más de 32 fragmentos documentados con datos GPS. La masa entrante fue determinada por su luminosidad, por detección sísmica, por detección infrasónica y por radioisótopos, coincidiendo todos los métodos en unos 750 kilogramos y menos de un metro de diámetro. Entró en la atmósfera terrestre a 61.000 kilómetros por hora y estalló a unos 28 kilómetros de altura esparciendo fragmentos en un área elíptica de unos 20 x 6 kilómetros en el norte de Palencia.

Los análisis concluyeron que el meteorito Villalbeto tiene un peso específico de 3.42 g cm^{-3} presentando numerosas venillas de choque o estrés tectónico. El meteorito de Villalbeto contiene ~2–3% (volumen) de Fe-Ni metálico en forma de kamacita ($6.9 \pm 0.5\% \text{ Ni}$, $1.0 \pm 0.1\% \text{ Co}$ en peso), taenita ($37.6 \pm 1.9\% \text{ Ni}$, $0.3 \pm 0.05\% \text{ Co}$), y plessita. La composición de la troilita es muy homogénea ($63.3 \pm 0.2\% \text{ Fe}$, $36.7 \pm 0.2\% \text{ S}$).

Los análisis del olivino ($\text{Fa}_{24.2 \pm 0.2} \text{ mol\%}$) y del piroxeno cálcico ($\text{Fs}_{20.3 \pm 0.2}$, $\text{Wo}_{1.6 \pm 0.2} \text{ mol\%}$) lo sitúan en el grupo de condritas de tipo L ($\text{Fa}_{23.0-25.8}$, $\text{Fs}_{18.7-22.6}$). Aunque la composición principal de la cromita difiere algo de las cromitas tipo L, los óxidos están en el grupo de condritas L4–6. La homogeneidad composicional de los silicatos máficos, la presencia de granos de plagioclasa de $50 \text{ }\mu\text{m}$ y las texturas de recristalización apuntan hacia una clasificación de esta condrita de un tipo petrológico 6.

La presencia de texturas mosaico junto con los juegos de fracturas paralelas en los cristales de olivino muestra que la roca ha sufrido un episodio de choque S₄. La plagioclasa de Villalbeto de la Peña ($\text{Ab}_{69.2} \text{ Or}_{7.3}$) difiere de la composición principal de las condritas equilibradas L ($\text{Ab}_{84.2} \text{ Or}_{5.6}$) con menores proporciones de Na₂O y enriquecimientos en K₂O esta diferencia composicional puede explicarse por volatilización de choque de plagioclasa sódica.

Las concentraciones y composiciones isotópicas de He, Ne, and Ar sugieren una edad $48 \pm 5 \text{ M.a.}$ por exposición media a los rayos cósmicos. Los contenidos de ^{40}Ar son

bajos y corresponden a edades por retenciones de gas K-Ar cercanas a los 700 M.a. Los bajos contenidos en ^4He y ^{40}Ar podrían ser explicados por pérdidas de gases por calentamiento del asteroide antes de la eclosión. Durante la transferencia del asteroide hacia la Tierra no se han producido más calentamientos o pérdidas de gases como la demuestra una edad cósmica normal de ^3He .

(3) SOBRE VENAS DE CHOQUE EN CONDRITAS.- El reconocimiento detallado mediante ESEM de la superficie del meteorito Madrid 1896, permitió inferir algunas características de la formación de las fisuras brechificadas de impacto (shock-veins), tales como (i) presencia de un eutéctico Fe y FeS indicando que la temperatura, durante la formación de masa fundida, excedió los 988°C , (ii) los nódulos de troilita presentes en muchas condritas son característicos de la etapa de choque S3-S6. La condrita L6-Madrid sufrió dos episodios de impactos importantes. El primero produjo la brecha, con gruesas zonas oscuras, muy heterogéneas, mezcladas con los minerales fundidos. Este choque se produjo por un impacto sobre el cuerpo principal, de hecho casi todas las condritas L6 tienen una textura holocristalina, producida por este impacto, y se produjeron procesos de desgasificación. El segundo choque fundió la mezcla de Fe y FeS, propagando el líquido caliente y los metales gaseosos a través de la brecha, penetrando hasta espacios muy pequeños entre las fases minerales, dentro de las venas de choque de escasas micras de anchura.

(4) SOBRE LUMINISCENCIA DE CONDRITAS.- La luminiscencia de las condritas se produce, sobre todo, por la mayor contribución fotónica de los feldespatos. Mediante análisis con mapeo hiper-espectral por espectroscopia Raman se pudo explorar un cristal de plagioclasa y medir sus espectros de emisión Raman y de fotoluminiscencia. La fase de maskelenita amorfa se observa principalmente en las fisuras de plagioclasa, previamente identificada por ESEM. La luminiscencia de las condritas puede ser utilizada no sólo para determinar el tiempo que el meteorito cayó a la Tierra sino que también puede informar sobre las órbitas de los meteoritos y además es muy útil para caracterizar el metamorfismo y el tipo de condrita. Los niveles de luminiscencia de meteoritos caídos recientemente son una buena guía para estimar su

aproximación más cercana al Sol, es decir, para conocer la historia térmica de la muestra y su historial de irradiación relacionado con la exposición extraterrestre.

(5) SOBRE LUMINISCENCIA DE FELDESPATOS EXTRATERRESTRES.- Las composiciones de las plagioclasas sódicas están asociadas a temperaturas inferidas de sus propios estados estructurales. En el caso del meteorito de Villalbeto de la Peña, sus composiciones sugieren que plagioclase sódica se ha formado por procesos de equilibrio de los elementos alcalinos en un proceso de metamorfismo progradante, es decir, durante procesos de calentamiento. Las proyecciones triangulares de los elementos alcalinos analizados en las plagioclasas del meteorito de Villalbeto muestran composiciones metaestables K-Ca-Na proporcionales, situadas en el centro del triángulo por lo que podrían estar parcialmente maskelenitizadas. La fase amorfa maskelenita se pudo observar por Raman, principalmente en las fisuras de plagioclase previamente analizadas en el microscopio ESEM, los espectros Raman de maskelenitas incluyen picos comunes de fases de plagioclasas. El meteorito de Cangas de Onís, Asturias, está formado por un 60±5% en volumen de clastos de condritas H6 con algunos fragmentos de condritas de tipo H5 con un 5% de matriz microclástica. Los feldespatos analizados en este meteorito muestran composiciones $An_{13}Ab_{80}Or_6$.

(6) SOBRE LUMINISCENCIA DE VIDRIOS EXTRATERRESTRES, VOLCANICOS RECIENTES Y ARTIFICIALES.- Las pumitas de la reciente erupción de la isla del Hierro mostraron composiciones en peso de un 70% de SiO_2 , 15% de Al_2O_3 y alrededor de 5% de Na_2O y K_2O tanto, correspondiendo a un vidrio volcánico riolítico con una porosidad media de un 53%, lo que les permitía flotar en el agua del mar y poder ser recogidas.

Los espectros fotoluminiscentes de estos vidrios pumíticos mostraban una banda CL 600-640 nm muy destacada que también se pudo conseguir crear calentando vidrios artificiales similares creados fundiendo feldespatos a elevadas temperaturas con diferentes tasas de calentamiento.

Se pudo concluir que la banda 600-640 nm de fotoluminiscencia disminuía con: (i) tiempo, es decir con la relajación; (ii) enfriamiento progresivo; (iii) la escasez de elementos alcalinos; (iv) ataque ácido y, (v) la estructura cristalina.

El enfriamiento lento de aluminosilicatos Na-K por debajo de 600°C proporciona el tiempo suficiente para facilitar la auto-difusión atómica de Na^+ , K^+ y los iones H^+ entre las lamelas de exsolución de feldespatos potásicos y sódicos. Los enfriamientos rápidos de los vidrios calientes mantienen la energía elástica debido a la tensión residual principalmente situada en la zona de átomos alcalinos, obligando a estos iones a migrar hacia las interfaces.

Nuevos recocidos de vidrios introducían variaciones de energía elásticas situadas en los enlaces Na-O y K-O, junto con la variación en las frecuencias asociadas a los modos de vibración de los átomos de sodio y con un fuerte desplazamiento de protones e hidroxilos acoplados al sistema de vidrio.

La comparación de vidrio extraterrestre, o maskelenítico con otros terrestres parecidos, entre ellos la pumita procedente de la erupción volcánica submarina de la Isla del Hierro (España) permitió comprobar cómo un fuerte estrés térmico incrementa su luminiscencia. La observación se repitió experimentalmente calentando más vidrios recogidos de la erupción volcánica y midiendo sus emisiones fotoluminiscentes. Con el tiempo, y por enfriamiento, las tensiones térmicas, desaparecen, volviéndose a relajar y reducir el espectro producido como puede observarse también en los vidrios maskeleníticos.

Las maskelenitas del meteorito de Cangas de Onís provienen de plagioclasas fundidas durante el metamorfismo de choque extraterrestre. Los análisis químicos puntuales de EPMA y EDS mostraron ligeras variaciones de las relaciones Ab-An, con abundancia de MgO de hasta 2,8% para los fundidos más anortíticos. Los espectros de catodoluminiscencia de estos vidrios silicatados muestran pequeñas diferencias en la intensidad de los picos 430 nm y 460 nm. Los resultados obtenidos por el EDS y CL sugieren la aparición de dos fundidos de composición similares. Estas fusiones pueden estar relacionadas con procesos secundarios de acumulación.

(7) SOBRE FOSFATOS CALCICOS EXTRATERRESTRES.- La condrita L6-Madrid presenta fosfatos cálcicos con picos espectrales de catodoluminiscencia estrechos y bien marcados propios de merrillita, es decir picos de CL estrechos a 500, 590, 622 y 666 nm. El estudio por CL en la merrillita, CaPO_4 , presente en el meteorito Madrid-L6-1896, sugirió que sus principales picos son atribuidos a Ce^{3+} (360 – 380 nm), Dy^{3+} (499 y 666 nm), Sm^{3+} (590nm) y Tm^{3+} (366nm), tierras raras asimiladas de forma natural, en las dos posiciones estructurales del Ca^{2+} durante los procesos de mesóstasis de cristalización.

Bajo espectroscopia Raman se pudo diferenciar merrillita, $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ y cloro-apatito, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ en los cuatro meteoritos mexicanos analizados. Los mismos puntos se analizaron también por EDS-ESEM mostrando Na_2O (~2,5%), MgO (~6%) lo que confirma la merrillita junto con algo de inevitable contaminación de olivino $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, troilita (Fe_2S) y cantidades accesorias de cromita.

Las merrillitas muestran amplias bandas de emisión Raman a 958(3) y 973(1) cm^{-1} mientras que las áreas de cloro-apatito sólo mostraban la banda en 958(3). Estas bandas Raman están asociadas con el modo de estiramiento simétrico ν_1 de los iones $(\text{PO}_4)^{3-}$ mientras que en regiones de longitudes de onda inferiores alcanzaron un máximo de 437(4) cm^{-1} lo que indica merrillita.

En la condrita mejicana Nuevo Mercurio-c se detectaron por Raman fases de fosfatos cálcicos, anhidros como merrillita e hidratados como cloro-apatito-hidroxiapatito asociados a las áreas hidratadas y/o metasomatizadas. La imagen de CL pancromática muestra en tonos de grises más claros los minerales mas catodoluminiscentes como plagioclasa (albita-oligoclasa) y más oscuros como la merrillita. Los espectros CL de los fosfatos cálcicos de las condritas mexicanas muestran dos patrones de perfiles diferentes que podrían ser asignados a merrillita y a cloro-hidroxi-apatito, con espectros EDS, CL y Raman diferentes entre sí.

Se compara un espectro CL de una monacita-(Ce) terrestre, fórmula $(\text{Ce,L a,Nd})\text{PO}_4$ de Castañar de Ibor (Cáceres, España) con los espectros CL de las merrillitas extraterrestres presentando grandes similitudes. Los espectros CL de meteoritos Cuarta Parte y Nuevo Mercurio-c son espectros de CL apatito por ello, seleccionando un apatito terrestre de la base de datos de espectros de CL del MNCN presenta grandes

parecidos con el espectro CL una masa de apatito de grano fino de color blanco de Puebla de los Infantes (Toledo), la región espectral de mayor longitud de onda puede ser fácilmente explicada en ambos casos por la asignación del pico máximo a iones Mn^{2+} como activadores en posiciones estructurales de Ca^{2+} . Sin embargo, las merrillitas de las condritas mexicanas presentan diferentes espectros CL de otros apatitos terrestres ricos en tierras raras como Durango y Jumilla también analizados en el equipo CL del MNCN.

Las condiciones genéticas extraterrestres especiales de los fosfatos de calcio proporciona impurezas químicas exóticas, como el caso del aluminio y sodio en presencia de estructuras $CaPO_4$ generadoras de espectros CL similares en la región estructural, es decir, emisión UV-azul parecida a las observados en el fosfato sódico aluminico patrón de brasilianita. El estudio de diferentes condritas mexicanas mediante espectroscopia Raman, CL y EDS permitió diferenciar perfectamente la merrillita y el apatito y constatar diferencias entre el $CaPO_4$ terrestre y extraterrestre.

(8) SOBRE LUMINISCENCIA DE CALCITA EXTRATERRESTE MEDIDA EN C.A.I.s DE LA CONDRITA ALLENDE. - Haciendo análisis comparativos de espectros CL de calcitas incluidas en los C.A.I.s del meteorito Allende, junto con patrones de mármol blanco de Grecia y de caliza de la cueva de Altamira, se concluye que en los C.A.I.s de Allende existen cantidades variables de carbono y de calcio reconocidos por EDS-ESEM. Estas zonas ricas en calcio-carbono-oxígeno presentan unos espectros CL de elevadísima intensidad fotónica y geometría similar a los observados en las otras calcitas de patrones terrestres, sin embargo se ha detectado este tipo de compuestos, previamente descritos en la bibliografía como cristales de calcita asociada a vidrio hidro-silicatado. En estas conclusiones también se puede inferir algunas obviedades, como por ejemplo, que las calcitas en C.A.I.s de Allende deben de tener grandes dosis de tensiones cristalinas internas que generan espectros CL de más de 400.000 unidades arbitrarias; que estas calcitas tienen muchos grupos (OH) acoplados a sus superficies exteriores y bastante emisión CL roja producida por cationes divalentes, como Mn^{2+} y Fe^{2+} , en posiciones estructurales cristalográficas de Ca^{2+}

(9) SOBRE LUMINISCENCIA DE CARBONOS EXTRATERRESTRES.- La luminiscencia espectral de grafito y micro-masas de hidrocarburos incluidas dentro del meteorito Allende, junto con la evolución de la técnica de CL bajo microscopio electrónico, empleado para diferentes formas de carbono, tales como diamante, hidrocarburos aromáticos polinucleares, o capas de grafeno dopadas con tierras raras, mejoran la capacidad de analizar in situ micro-muestras de compuestos carbonosos con baja emisión luminiscente en el microscopio electrónico. La comparación de diferentes espectros CL de una colección histórica de carbones terrestres respecto a los materiales carbonosos encontrados en el meteorito Allende llevó a pensar que, en ambos casos, las impurezas de silicatos estarían relacionadas con el pico CL a 325 nm también detectado en carbones quemados. Este pico se debe a defectos de oxígeno asociados a vacantes ($\equiv \text{Si-O}^*$) generados por precursores de Si-O-C especie formada por defectos de átomos de carbono $\equiv \text{Si-O}^*$. Las bandas anchas de luminiscencia débil situadas en el espectro visible podrían ser atribuidas a variaciones en la diferencia de energía de tipo sp^2 ya que los grupos de carbono son diferentes en tamaños y/o formas. Existe una emisión de CL bien definida a 710 nm, comúnmente detectada también en madera y marfil, que ha sido correlacionada con grupos hidrocarbonados de clorofila o lignina y que es muy difícil de asociar a un defecto cristalino específico.

5-BIBLIOGRAFÍA

Afiattalab, F. y Wasson, J.T. (1980). Composition of the metal phases in ordinary chondrites: Implications regarding classification and metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44, 431-446.),

Alcalá, L. y Martín Escorza, C. (1996). La caída del meteorito de Madrid en 1896. XII Bienal. Tomo Extraordinario. 125 Aniversario de la Real Sociedad Española de Historia Natural, 471-474.

Alexander, C.M.O'D. (1994). Trace element distributions within ordinary chondrite chondrules: implications for chondrule formation conditions and precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58, 3451-3467.

Arcimis, A. (1896). The great Madrid meteor. *Nature*, 53. 395-416.

Bennett, M.E.I. y McSween, J.Y. Jr. (1996). Shock features in iron-nickel metal and troilite of L-group ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*. 31, 255-264.

Biot, J. B. (1803). Relato de un viaje realizado al departamento de Orne para verificar la realidad de un meteorite observado en L'Aigle. Presentación oral en la clase de Ciencias Matemáticas y Físicas del Instituto Nacional de Francia el 18 de Julio de 1803.

Bischoff, A. (2001a). Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*. 49, 769-776.

Bischoff, A. (2001b). Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planetary and Space Science*. 49, 769-776.

Blanc, P., Baumer, F., Cesbron, F., Ohnenstetter, D., Panczer, G., Rémond, G. (2000): Systematic cathodoluminescence spectral analysis of synthetic doped minerals: anhydrite, apatite, calcite, fluorite, scheelite and zircon. In: Barbin, P., Blanc y D. Ohnenstetter, (Eds.). *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer Verlag.

Bonilla, S. (1896). Análisis químico de una de las piedras meteóricas que cayeron en Madrid del bólido del 10 de febrero de 1896. *La Naturaleza*, 7(18). 281-284. Madrid.

Brearley, A.J. y Jones, R.H. (1998). Chondritic meteorites. In Planetary Materials (J. J. Papike ed.), Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 36(1) 3-1; 367-398.

Bunch, T.E. y Olsen, E. (1968). Potassium feldspar in Weekeroo Station, Kodaikanal, and Colomera iron meteorites. Science, 160, 1223-1225.

Calderón y Arana, S. (1896a). Le bolide de Madrid. Le Naturaliste, 216, 55-56.

Calderón y Arana, S. (1896b). Más datos sobre el meteorito de Madrid. Anal. Soc. Esp. Hist. Nat., Actas, 25. 64-79.

Can, N., Garcia-Guinea, J., Kibar, R., Etin, A., Ayvackl, M., Townsend, P.D. (2011) Radioluminescence and thermoluminescence of albite at low temperature Radiation Measurements, 46 (8), pp. 655-663.

Casanova, I., Keil, K., Wieler, R., San Miguel, A. y King, E.A. (1990). Origin and history of chondrite regolith, fragmental and impact-melt breccias from Spain. Meteoritics, 25, 127-135.

Casanova, I., Miller, M.L. y Keil, K. (1987). Brecciation and impact-melt rock formation of ordinary chondrites: evidence from a study of Spanish meteorites. Meteoritics, 22(4), 351-360.

Castro, J. (1896). El bólido de Madrid. La Naturaleza, 7(6). 89-92; 137-142; 153-155. + 1 Grabado y Lámina.

Chen, M. y Goresy, A.E. (2000). The nature of maskelynite in shocked meteorites: Not diaplectic glass but a glass quenched from shock-induced dense melt at high pressures. Earth and Planetary Science Letters, 179 (3-4), 489-502.

Chladni, E.F.F. (1794). Über den Ursprung der von Pallas gefundenen und anderer ihr ähnlicher Eisenmassen, und über einige damit in Verbindung stehende Naturerscheinungen. Riga and Leipzig: J.F.Hartknoch, 63 pp. (Reprint edition, 1974, UCLA).

Correcher, V., Sanchez-Muñoz, L., Garcia-Guinea, J. y Delgado, A. (2007). Natural blue thermoluminescence emission of the recently fallen meteorite in Villalbeto de la

Peña (Spain). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 580 (1 SPEC. ISS.), 637-640.

Curtis D.B. y Schmitt R.A. (1979). The petrogenesis of L-6 chondrites: insights from the chemistry of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (7), 1091–1103.

Dodd, R.T. (1981). *Meteorites: A Petrologic-Chemical Synthesis*. Cambridge University Press. Cambridge. 368 páginas.

Dodd, R.T. y Jarosewich, E. (1979). Incipient melting in and shock classification of L group chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*. 44, 335-340.

Dorronsoro, J. y Moreno Martín, F. (1934). Sobre un hierro meteórico de la provincia de Granada. *Anal. Soc. Esp. Fis. Quim.* 32, 1111-1115.

Fernández Navarro, L. (1923). Los Meteoritos del Museo de Madrid. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*. 23, 224-233.

Gaceta de Madrid (1896). Editorial en la Portada de la Gaceta de Madrid del día 11 de febrero de 1896.

García Guinea J.; Martín Escorza C.; Fernández Hernán, M.; Sánchez Muñoz, L.; Correcher V.; Sánchez Chillón, B.; Tormo, L. (2006) Meteoritos Españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. *Estudios Geológicos* 62, 11-30.

García-Guinea, J., Correcher, V., Sánchez-Muñoz, L., Finch, A.A., Hole, D.E. y Townsend, P.D. (2007). On the luminescence emission band at 340nm of stressed tectosilicate lattices. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 580, 648-651.

Guinea, J.G., Escorza, C.M., Hernán, M.F., Muñoz, L.S., Correcher, V., Chillón, B.S., Tormo, L. (2006) Meteoritos españoles del Museo Nacional de Ciencias Naturales. *Estudios Geológicos*, 62 (1), pp. 11-30.

García-Guinea, J., Hole, D., Finch, A., Correcher, V., Valle-Fuentes, F.J., Can, N. y Townsend, P.D. (2004) Ionoluminescence of silicates for ceramic uses at cryogenic temperatures. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 (5), 877-882.

Garcia-Guinea, J., Tormo, L., Rubio Ordoñez, A., Garcia-Moreno, O. Non-destructive analyses on a meteorite fragment that fell in the Madrid city centre in 1896 (2013) *Talanta*, 114, pp. 152-159.

Gomes C. B. y Keil K. (1980). *Brazilian stone meteorites*. Albuquerque: University of New Mexico Press. 161 páginas.

Grady, M.M. (2000). *Catalogue of meteorites: with special reference to those represented in the collection of the Natural History Museum, London*. Cambridge University Press. Cambridge. 5ª ed. 689 páginas.

Graham, A.L., Bevan, A.W.R. y Hutchison, R. (1985). *Catalogue of Meteorites*. 4th edition. British Museum (Natural History). 460 páginas.

Gredilla y Gauna, A.F. (1896,a). Estudio petrográfico del meteorito de Madrid. *Anales de la Sociedad Española de Historia Natural*. Actas, 25, 223-242. Lám. II a V.

Gredilla y Gauna, A.F. (1896,b) : Étude pétrographique de la pierre météorique tombée à Madrid le 10 février 1896. *Comptes Rendus séances Academie Sciences*, 122: 1559-1560.

Gredilla y Gauna, A.F. (1897). Una rectificación sobre el estudio del meteorito de Madrid. *La Naturaleza*, 8: 55-59. Grossman, J. N. (1988). Formation of chondrules. In Kerridge, J. F. and Matthews, M. S., eds., *Meteorites and the Early Solar System*, 680-696.

Grossman, J.N., Rubin, E.H., Nagahara, H. Y King, E.A. (1988). Properties of chondrules. En: Kerridge, J.F. y Matthews, J.S. (eds.). *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press. Tucson. 619-659.

Grossman, J. N., Alexander, C. M. O., Wang, J. y Brearley, A. J. (2000). Bleached chondrules: Evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* (35)3, 467-486.

Hewins, R.H. (1997). Chondrules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. (25), 61-83.

Johannes, W.; Koepke, J.; Behrens, H. Partial melting of plagioclases and plagioclase-bearing systems. In *Feldspars and Their Reactions*; Parsons, I., Ed.; Kluwer Academic Publications: 1994; pp. 161–194.

Keil, K., Conrad, G.H., King, E.A. y San Miguel, A. (1986). Petrology and classification of the Garraf, Spain Chondrite. *Meteoritics*, 21 (1). 125-129.

King, E. A. (1976). *Space Geology: An Introduction*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 349 pags.

King, E.A., San Miguel, A., Casanova, I. y Keil, K. (1986). Inventory of the meteorite collection of the Museo Nacional de Ciencias Naturales, C.S.I.C., Madrid, Spain. *Meteoritics*, 21 (2). 193-197.

Kitajima F., Nakamura T., Takaoka N., y Murae T. (2002). Evaluating the thermal metamorphism of CM chondrites by using the pyrolytic behavior of carbonaceous macromolecular matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:163–172.

Kostova, I., Tormo, L., Crespo-Feo, E., Garcia-Guinea, J. Study of coal and graphite specimens by means of Raman and cathodoluminescence (2012) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91, pp. 67-74.

Leroux H., Doukhana, J.C. y Guyot, F. (2000). Metal-silicate interaction in quenched shock-induced melt of the Tenham L6-chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 477-487.

Llorca J., Trigo-Rodriguez J.M., Ortiz J.L., Docobo J.A., Garcia-Guinea J., Castro-Tirado A.J., Rubin A.E., Eugster O., Edwards W., Laubenstein M. y Casanova I. (2005) The Villalbeto de la Pena meteorite fall: I. Fireball energy, meteorite recovery, strewn field, and petrography. *Meteoritics & Planetary Science* 40 (6). 795-804.

Luanco, J. R. (1874). Descripción y análisis de los aerolitos que cayeron en el distrito de Cangas de Onís (Asturias). *Anales Soc. Esp. Hist. Nat.* 3, 69-95.

MacKinnon, I. D. R.; Rietmeijer, F. J. M. (1987) Mineralogy of chondritic interplanetary dust particles *Reviews of Geophysics* 25, 1527-1553

Macpherson, J. (1896). Curiosa fotografía de la nube. *Actas. Soc. Esp. Hist. Nat.* 25. 32-33.

Martín Escorza, C. (1987): Fenómenos meteoríticos ocurridos en España. *Bol. Inst. Libre Enseñanza.*, 3. 51-68.

Martín Escorza, C., Ordaz, J. y Alcalá, L. (1999). Historia terrestre de los meteoritos caídos en Cangas de Onís (Asturias) el 6 de diciembre de 1866. *Tierra y Tecnología*, 19, 38-44.

Martínez-Frías, J., García Guinea, J. y Benito, R. (1989). Los meteoritos. *Mundo Científico*, 93, 9. 742-749.

McSween, J.Y. Jr. (1999). *Meteorites and their Parent Planets*. Cambridge University Press. Cambridge. 310 páginas.

Merino, M. (1896a). Noticias sobre el meteorito de Madrid. *Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 25, 31-32.

Merino, M. (1896b). Sur le bolide du 10 février de 1896. *Compt. Rend. Sci Acad. Sci.*, 122. 683.

Muñoz-Espadas M. J., Martínez-Frías, J., Lunar, R. Sánchez, B. y Sánchez, J. (2002). Catalogs and Inventories. The meteorite collection of the National Museum of Natural Sciences, Madrid, Spain: An updated catalog. *Meteoritics & Planetary Science* 37 (Supplement), B89–B95.

Murae T. (1999). Fluorescent organic matter in carbonaceous chondrites. *Advances in Space Research* 24(4):469-476.

NASA [http:// www.nasa.gov](http://www.nasa.gov)

NASA: http://www.nasa.gov/mission_pages/asteroids/news/asteroid20130215.html

Ridpath, I. (ed.). (1999). *Diccionario de Astronomía*. Dictionarios Oxford-Complutense Ed. Complutense. Madrid. 837 páginas.

- Rietmeijer, F.J.M. (1992). Mineralogy of primitive chondritic protoplanetesinals in the early solar system. *Trends in Mineralogy*. 1, 23-41.
- Rubin A. E. (1985). Impact melt products of chondritic material. *Rev. Geophysics* 23. 277–300.
- Rubin A. E. (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54. 1217–1232.
- Rubin, A.E. (2000). Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation. *Earth Science Reviews*. 50, 1-2, 3-27.
- Ruzicka A., Snyder G.A. y Taylor L.A. 1998. Mega-chondrules and large, igneous-textured clasts in Julesberg (L3) and other ordinary chondrites: vapor-fractionation, shock-melting, and chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, (8), 1419–1442.
- Schaal R. B.y Horz F. (1977). Shock metamorphism of lunar and terrestrial basalts. *Proceedings, 8th Lunar. Science Conference*, 1697–1729.
- Shearer, C.K., Papike, J.J. y Rietmeijer, F.J.M. (1998). The planetary sample suite and environments of origin. En: Papike, J.J. (ed.). *Reviews in Mineralogy*. Vol. 36: Planetary Materials. American Society of Mineralogy. Washington.
- Smith J. V. y Brown W. L. (1988). Feldspar minerals: Crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties. Ed. Springer-Verlag, 828 páginas.
- Solano y Eulate, J.M. (1896). Ejemplar del meteorit
o caído en Madrid el 10 de febrero de 1896. *Anal. Soc. Esp. Hist. Nat. Actas*, 25. 32.
- Srnka L.J., Martelli,G., Newton G., Cisowski, S.M., Fuller M.D. y Schaal R.B. (1979). Magnetic field and shock effects and remanent magnetization in a hypervelocity impact experiment *Earth and Planetary Science Letters*, 42(1), 127–137.
- Stöffler D., Keil D., y Scott E. R. D. (1991). Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3845–3867.

Thomas, K.L. Keller, L.P. y McKay, D.S. (1996). A Comprehensive study of major, minor and light element abundances in over 100 interplanetary dust particles. En: Gustafson, B.A.S. y Hanner, M.S. (eds.). Physics, chemistry; and dynamics of interplanetary dust. Astronomical Society of the Pacific Conference Series. 104, 283-286.

Trigo-Rodriguez J.M., Borovicka J., Spurný P., Ortiz J.L., Docobo J.A., Castro-Tirado A.J. y Llorca J. (2006). Determination of atmospheric trajectory and orbit. *Meteoritics & Planetary Science* 41 (4). 505-517.

Van Schmus, W.R. y Wood, J.A. (1967). A chemical-petrological classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 31, 747-765.

Wilkinson S. L. y Robinson M. S. (2000). Bulk density of ordinary chondrite meteorites and implications for asteroidal internal structure. *Meteoritics & Planetary Science*, 35. 1203–1213.

Williams C.V., Keil K., Taylor G.J. (2000). Breccia within breccia in the Cangas de Onis regolith breccia: Implications for the history of the H chondrite parent body regolith. *Chemie der Erde* 60, 269-277.

Williams, C.V., Rubin, A.E., Keil, K. y San Miguel, A. (1985). Petrology of the Cangas de Onis and Nulles regolith breccias: implications for parent body history. *Meteoritics* 20, 331–345.

Zanda, B., Bourot-Denise, M., Perron, C. y Hewins, R.H. (1994). Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium, and phosphorus in the metal of chondrites *Science*, 265 (5180), 1846-1849.

Zhai S., Liu A, Xue W. y Song Y. (2011). High-pressure Raman spectroscopic studies on orthophosphates $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, 151, 276-279.